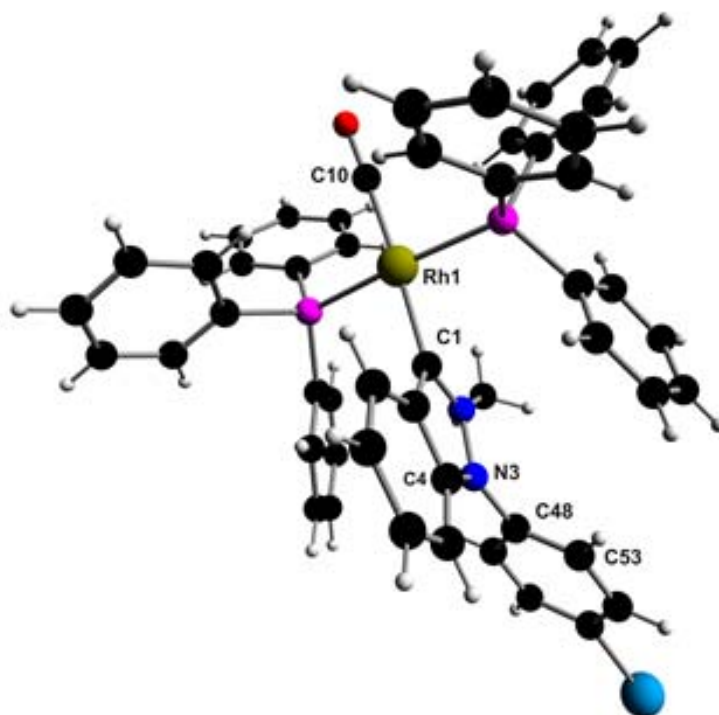




TU Clausthal

Eigenschaften und Reaktionen von 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-Indazolcarbenen

Zong GUAN



Dissertation 2015

**Eigenschaften und Reaktionen von
2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazolcarbenen**

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades
der Naturwissenschaften

Vorgelegt von

Zong GUAN

aus Heilongjiang, V. R. China

genehmigt von der
Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung: 04. Mai. 2015

Vorsitzende der Promotionskommission:

Prof. Dr. Sabine Beuermann

Hauptberichterstatter:

apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt

Mitberichterstatter:

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Dezember 2011 bis November 2014 unter der Leitung von apl. Prof. Dr. Andreas Schmidt am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht:

Z. Guan, K. Hillrichs, C. Ünlü, K. Rissanen, M. Nieger, A. Schmidt*, >> Synthesis of 2-anilinobenzimidates, anthranilamides and 2,3-dihydroquinazolin-4(1*H*)-ones from N-heterocyclic carbenes of indazole <<, *Tetrahedron*. **2015**, 71, 276-282.

Z. Guan, M. Gjika, A. Schmidt*, >> 2-Ethyl-1-phenylindazolium hexafluorophosphate. N-Heterocyclic carbene formation, rearrangement, ring-cleavage reactions, and rhodium complex formation <<, *Z. Naturforsch.* **2015**, 70, 83-89.

Z. Guan, M. Gjika, A. Schmidt*, >> Syntheses of acridines and quinazoline-2,4(1*H*,3*H*)dithiones by rearrangements of N-heterocyclic carbenes of indazole <<, *Heterocycles*. **2014**, 10, 2356 - 2367.

Z. Guan, J. C. Namyslo, M. H. H. Drafz, M. Nieger, A. Schmidt*, >> Dimerisation, rhodium complex formation, and rearrangements of N-heterocyclic carbenes of indazoles <<, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, 10, 832 - 840.

Z. Guan, S. Wiechmann, M. Drafz, E. Hübner, A. Schmidt*, >> Pericyclic Rearrangements of N-Heterocyclic Carbenes of Indazoles to Substituted 9-Aminoacridines <<, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 3558 - 3567.

Weitere Veröffentlichung:

A. Schmidt*, Z. Guan, >> Mesomeric Betaines and N-Heterocyclic Carbenes of Pyrazole and Indazole <<, *Synthesis* **2012**, 3251 - 3268.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	8
1.1 Indazol, Acridin und Benzamid	8
1.2 Indazol-3-yliden als <i>N</i> -heterocyclisches Carben	10
1.2.1 Allgemeines über Carbene	10
1.2.2 <i>N</i> -Heterocyclische Carbene	11
1.2.3 Indazol-3-yliden als <i>N</i> -heterocyclisches Carben	18
1.3 Versuchsziel und Versuchsplanung	23
2. Ergebnisse und Diskussionen	24
2.1 Synthesen von 1-Aryl-1 <i>H</i> -indazolen	24
2.2 Quartärnisierungen von 1-Aryl-1 <i>H</i> -indazolen	26
2.3 Abfangreaktionen von 2-Alkyl-1-aryl-1 <i>H</i> -indazol-3-ylidenen	30
2.3.1 Abfangreaktion mit Schwefel	30
2.3.2 Abfangreaktion mit Kohlenstoffdisulfid	30
2.3.3 Abfangreaktion mit einem Rhodiumkomplex	33
2.4 Dimerisierung und Umlagerung von 2-Alkyl-1-aryl-1 <i>H</i> -indazol-3-ylidenen	36
2.4.1 Dimerisierung von 2-Alkyl-1-aryl-1 <i>H</i> -indazol-3-ylidenen	36
2.4.2 Umlagerung des Indazolcarben-Dimers zu Chinazolin-Derivaten	40
2.4.3 Umlagerung des 2-Alkyl-1-aryl-1 <i>H</i> -indazol-3-ylidens zu Acridinen	43
2.5 2-Alkyl-1-aryl-1 <i>H</i> -indazol-3-ylidene als Synthesebausteine	46
2.5.1 Benzimidat-, Benzamid- und Chinazolin-Derivate	46
2.5.2 Benzimidothioat-, Benzothioamid- und Benzothiazin-Derivate	55
3. Zusammenfassung	64
4. Experimenteller Teil	68
4.1 Versuche zu Kapitel 2.1	69
4.2 Versuche zu Kapitel 2.2	80
4.3 Versuche zu Kapitel 2.3	90
4.4 Versuche zu Kapitel 2.4	100
4.5 Versuche zu Kapitel 2.5	117
5. Röntgenstrukturanalytischer Teil	161
6. Literaturverzeichnis	173

Abkürzungsverzeichnis

+	primäre, tertiäre Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR (DEPT)
-	sekundäre Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR (DEPT)
%	Prozent
°	Grad
°C	Grad Celsius
δ	chemische Verschiebung
abs.	absolut
ATR	abgeschwächte Totalreflektion (Attenuated Total Reflexion)
ber.	berechnet
bs	breites Singulett
BINAP	2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl
bzw.	beziehungsweise
bspw.	beispielsweise
ca.	circa
CDCl_3	deutერიertes Chloroform
CS_2	Kohlenstoffdisulfid
d	Dublett
dd	Dublett eines Dubletts
ddd	Dublett eines Dubletts eines Dubletts
dt	Dublett eines Triplets
DEP	Direkteinlass (Direct Exposure Probe)
DFT	Dichtefunktionaltheorie (Density Functional Theory)
DMSO	Dimethylsulfoxid
EE	Essigsäureethylester
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
<i>et al.</i>	und andere
eV	Elektronenvolt
g	Gramm
gef.	gefunden
h	Stunde
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
Hz	Hertz
IR	Infrarot
J	Kupplungskonstante
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
m	Multiplett
M	molar
Me	Methyl
mg	Milligramm
MHz	Megahertz
Min	Minute

mL	Milliliter
mmol	Millimol
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie
n-BuLi	n-Butyllithium
nm	Nanometer
NMR	Kernresonanzspektroskopie (Nuclear Magnetic Resonance)
o	tertiäre Kohlenstoffatome im ^{13}C -NMR-Spektrum (DEPT)
PCCMB	Pseudokreuzkonjugierte mesomere Betaine (pseudo cross conjugated mesomeric betaine)
PE	Petrolether
Ph	Phenyl
ppm	10^{-6} (Parts Per Million)
q	Quartett
RT	Raumtemperatur
s	Singulett
SIRT	Sirtuin
Smp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
tt	Triplett eines Triplets
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran

1. Einleitung

1.1 Indazol, Acridin und Benzamid

Indazol ist eine organische Substanz, die in der Natur nur selten vorkommt. Indazol baut sich aus zwei anellierten Ringsystemen, nämlich einem Benzolring und einem Pyrazolring, auf. Mit dem 1*H*-Indazol und dem 2*H*-Indazol sind zwei Strukturisomere des Indazols bekannt:

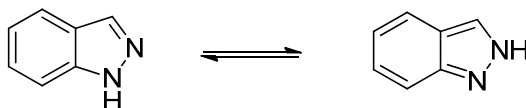


Abb.1.1.1: 1*H*-Indazol und 2*H*-Indazol.

Bis heute konnten als Naturstoffe nur vier Indazolderivate identifiziert werden: Nigeglanin **I**^[1], Nigellicin **II**^[2], Nigellidin **III**^[2] und das O-Sulfit des Nigellidins **IV**^[3]. Alle vier Substanzen wurden aus *Nigella sativa*, einer Pflanze aus Südwestasien, isoliert. *Nigella sativa* bedeutet auf deutsch Schwarzkümmel.

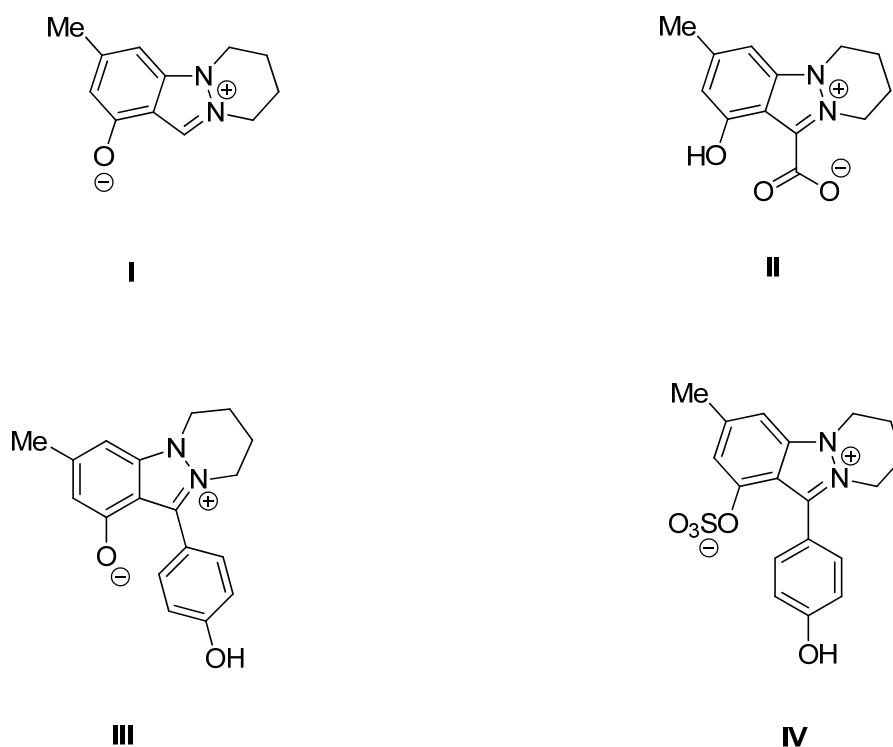


Abb.1.1.2: Indazole als Naturstoffe: Nigeglanin **I**, Nigellicin **II**, Nigellidin **III** und das O-Sulfit des Nigellidins **IV**.

Indazol kommt in der Natur zwar nicht so oft vor, wurde aber in einer Vielzahl an bioaktiven Verbindungen eingebaut, um die Funktionen von Enzymen und Rezeptoren zu beeinflussen. Als Beispiel gilt hier ein *N*(1)-monosubstituiertes Indazol (**V**) als Antimykotikum^[4] und ein C(5)-monosubstituiertes (**VI**) als anti-HIV-Proteaseinhibitor^[5]:

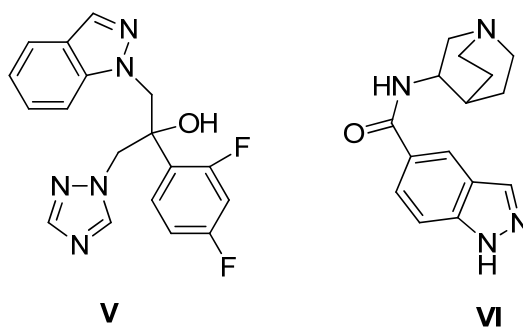


Abb.1.1.3: *N(1)-Monosubstituiertes Indazol als Antimykotikum (V) und ein C(5)-monosubstituiertes Indazol als anti-HIV-Proteaseinhibitor (VI).*

Im Vergleich zum Indazol ist Acridin eine in der Natur weit verbreitete Substanz. Es wird zum Beispiel aus Steinkohlenteer isoliert.^[6] Acridin-Derivate stellen ein breites Spektrum von biologisch aktiven Substanzen dar. Darüber hinaus wurde Mepacrin **VII** als anti-Malaria-Mittel,^[7] Proflavin **VIII** als Bakterizid,^[8] Ethacridin **IX** als Antiseptikum,^[9] Amsacrin **X** als Cancerostaticum,^{[10] [11]} sowie Tacrin **XI** zur Behandlung von Morbus Alzheimer^[12] beschrieben.

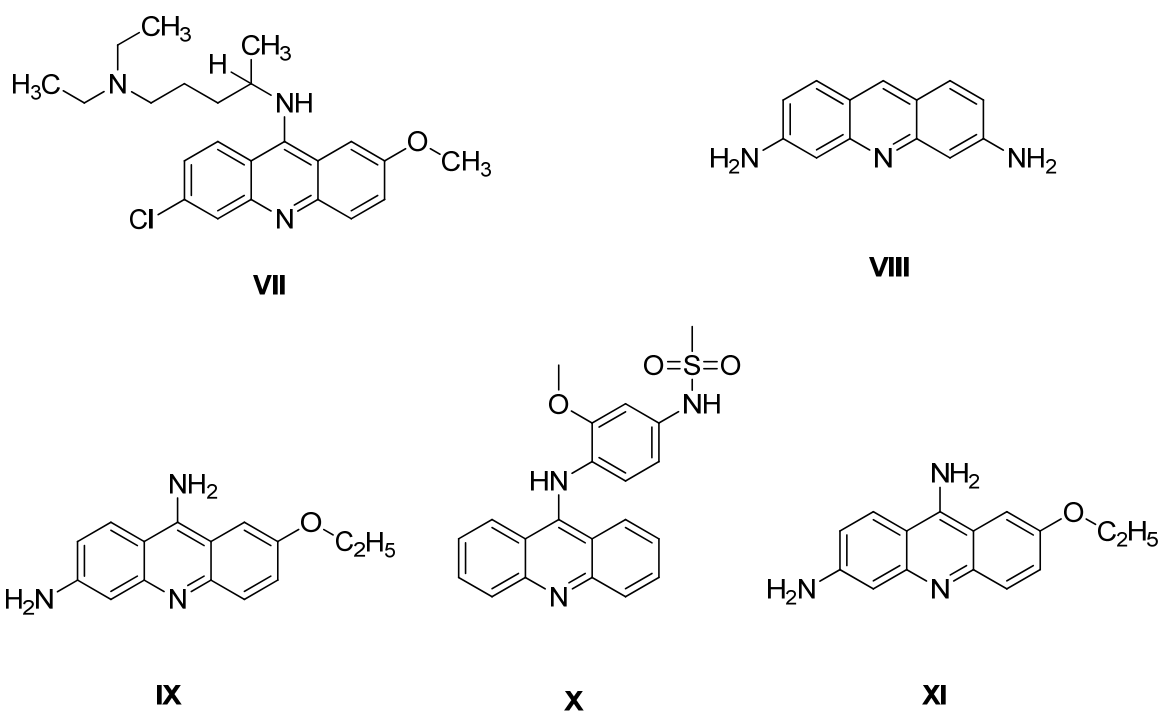


Abb.1.1.4: *Mepacrin VII als anti-Malaria-Mittel, Proflavin VIII als Bakterizid, Ethacridin IX als Antiseptikum, Amsacrin X als Cancerostaticum, sowie Tacrin XI zur Behandlung von Morbus Alzheimer.*

Benzamid-Derivate stellen eine andere Reihe von wichtigen biologisch-pharmazeutischen Substanzen dar. Beispiele sind hier potenzielle p-Glycoprotein-Inhibitoren,^[13] VEGF-Rezeptor-Kinase-Inhibitoren,^[14] sowie unterschiedliche SIRT-Inhibitoren. Die stärkste SIRT1-Inhibition wurde bei 2-Anilinobenzamid beobachtet,^[15] während die selektivste und stärkste SIRT2-Inhibition bei 3'-Phenethyloxy-2-anilinobenzamid-Derivaten festgestellt werden konnte.^[16]

Auch in der Synthese-Chemie können Benzamid-Derivate als wichtige Synthesebausteine genutzt werden. Eine Umlagerungsreaktion von 2-Amino-*N*-phenylbenzamid, welche einen seltenen C(sp²)-C(O)-Bindungsbruch, eine intramolekulare Kondensation und anschliessend eine intramolekulare oxidative Aryl-Aryl-Bindungsbildung durch Iod(III) aufweist, wurde jüngst publiziert^[17]. Eine andere Forschungsgruppe berichtet, dass 1,3-disubstituierte 2,3-Dihydro-1,3,2-benzodiazaphosphorin-4(1*H*)-on-2-oxide sich aus Anthranilamiden und PCl₃ synthetisieren lassen^[18]. Auch Indazol-3-one lassen sich aus Anthranilamiden durch oxidative Cyclisierung synthetisieren.^[19] Aus Cyclisierungsreaktionen von Anthranilamiden mit Aryl-, Alkyl-, oder Heteroarylaldehyden resultieren 2-substituierte Chinazolinone^[20] oder 2,3-Dihydrochinazolin-4(1*H*)-one,^[21] welche wichtige biologische und medizinische Eigenschaften zeigen.^[22] Eine Festphasensynthese auf Hydroxymethyl-Polystyrolharz bietet eine schöne Möglichkeit, chirale 3-substituierte Chinazolin-2,4-dione aus *N*-Urethan-anthranilamiden zu synthetisieren.^[23] Soweit bekannt ist, berichten die meisten Publikationen über 2- oder 3-substituierte 2,3-Dihydro-4(1*H*)-chinazolinone, 1-substituierte oder multisubstituierte Derivate dagegen sind selten.

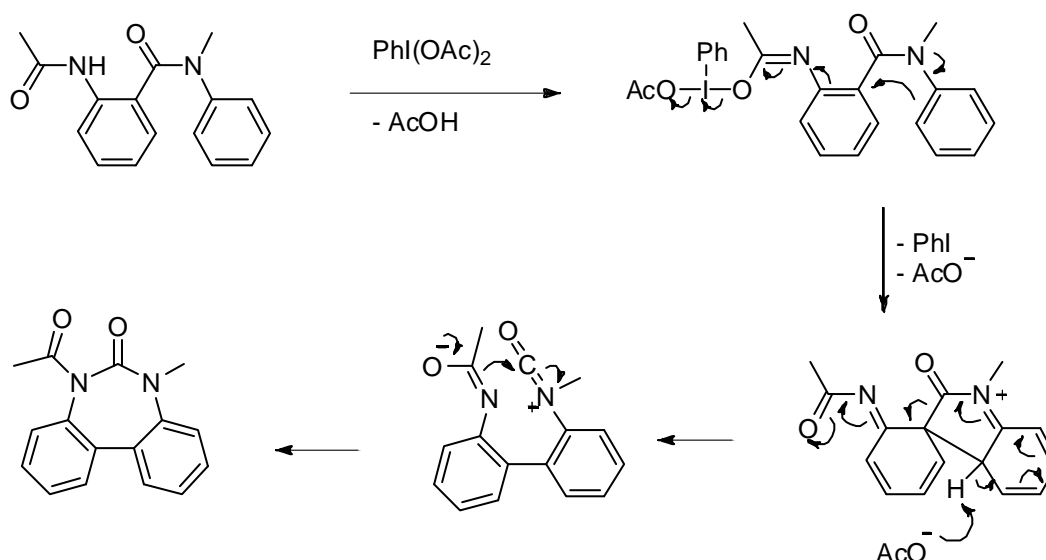


Abb.1.1.5: Eine Umlagerungsreaktion von 2-Amino-*N*-phenylbenzamid.

1.2 Indazol-3-yliden als *N*-heterocyclisches Carben

1.2.1 Allgemeines über Carbene

Als Carbene bezeichnet man solche Verbindungen, welche ein zweiwertiges Kohlenstoffatom mit Elektronensextett enthalten.

Carbene werden nach ihren Spinzuständen in zwei Gruppen eingeteilt: die Singulett- und die Triplettcarbene. In ersteren befinden sich die beiden freien Elektronen am Carbenzentrum gepaart in einem Atomorbital, in letzteren liegt jedes freie Elektron hingegen ungepaart in seinem eigenen Orbital. Als Resultat der Spinzustände addieren Singulettcarbene konzertiert und oft auch stereospezifisch an eine Doppelbindung, Triplettcarbene addieren dagegen nicht stereospezifisch, sie addieren sich über einen biradikalischen Mechanismus.

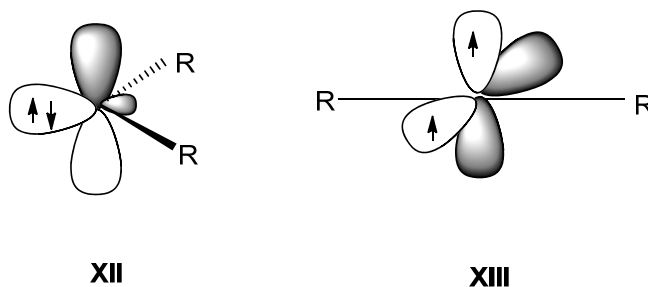


Abb.1.2.1: Beispiel für ein Singulettcarben **XII** und ein Triplettcarben **XIII**.

Nach der Elektronenaffinität werden Carbene auch in zwei Gruppen aufgeteilt, nämlich die elektrophilen Carbene und die nucleophilen Carbene.

1.2.2 N-Heterocyclische Carbene

Eine wichtige Untergruppe der Carbene ist die der N-heterocyclischen Carbene, welche die elektronenreichen, aromatischen oder ungesättigt-heterocyclischen Carbene beschreibt. N-heterocyclische Carbene sind meistens sehr reaktiv und treten fast nur als Intermediate auf. Eine wichtige Ausnahme ist hier die erfolgreiche Isolierung des stabilen kristallinen Carbens durch **Arduengo**:^[24]

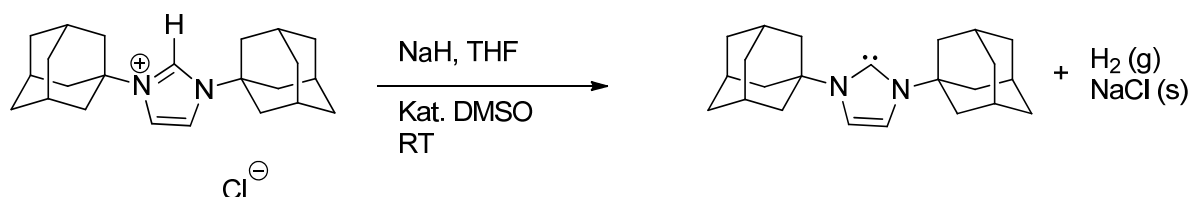


Abb 1.2.2.1. Herstellung von *N,N'*-Diadamantyl-imidazol-2-yliden als stabiles Carben durch **Arduengo**.

Eine andere wichtige Form von NHCs ist ein Dimer, welches gebildet wird wenn es keinen passenden Reaktionspartner zu den freien Carbenen gibt. Diese Theorie wurde im 1960 von **Wanzlick** zuerst hypothetisch aufgestellt,^[25] 40 Jahren danach von **Hahn** NMR spektroskopisch endgültig bewiesen.^[26]

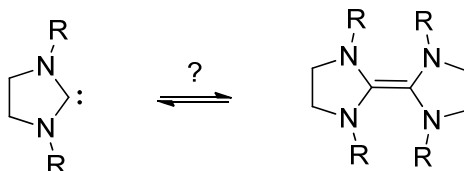


Abb 1.2.2.2: Hypothese zur Dimerisierung von NHCs durch **Wanzlick**.

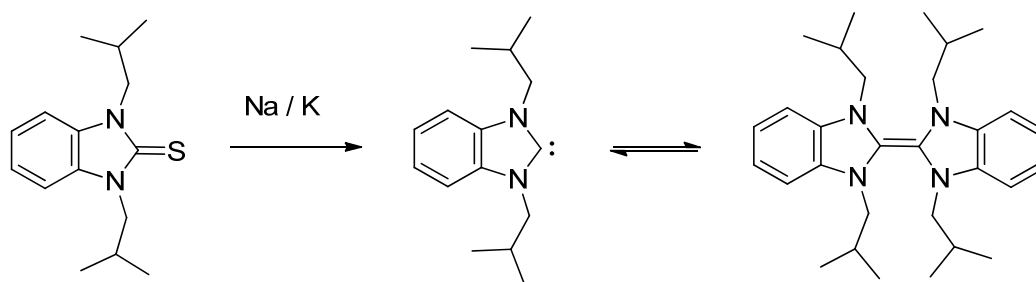


Abb1.2.2.3 . Dimerisierung von NHCs in der NMR-Lösung bei **Hahn**.

N-heterocyclische Carbene wurden in den letzten dreissig Jahren sehr intensiv und erfolgreich studiert. Diese Stoffklasse zeigt ein hohes Reaktionsvermögen und findet seine praktischen Anwendungen in der metallorganischen Chemie, in der Katalyse, in der Synthesechemie, usw. **Huynh** und seine Mitarbeiter studierten die Donoraktivität unterschiedlicher Carbene im Palladiumkomplexen, ihre Ergebnisse stellten sie als eine Reihe von ^{13}C -NMR-Daten vor:^[27]

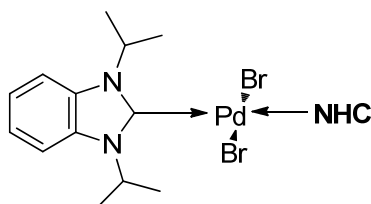


Abb1.2.2.4 . Palladium-Komplex für die NMR-Analyse bei **Huynh**.

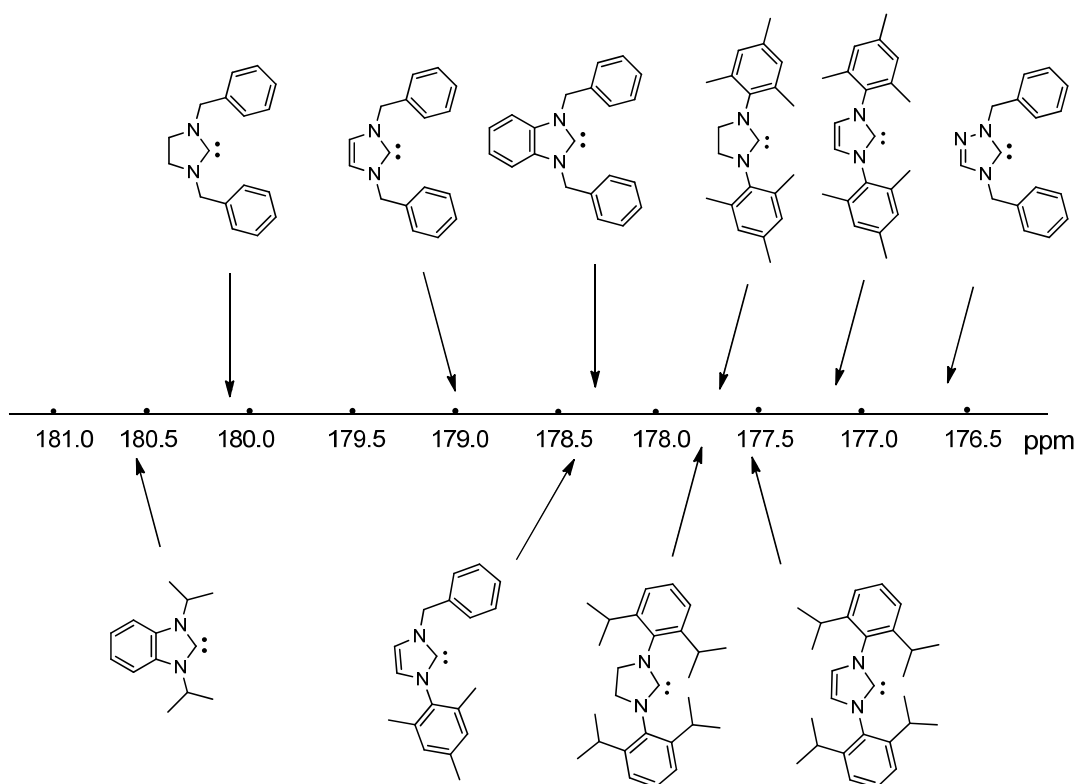


Abb1.2.2.5. ^{13}C -NMR-Daten von unterschiedlichen Carbenen im Palladiumkomplex bei **Huynh**.

In der selben Messreihe wurde beobachtet, dass Indazol-3-yliden, Imidazol-4-yliden (ein abnormales Carben) und Pyrazol-3-yliden eine noch stärkere Donorität als übliche NHCs zeigen:

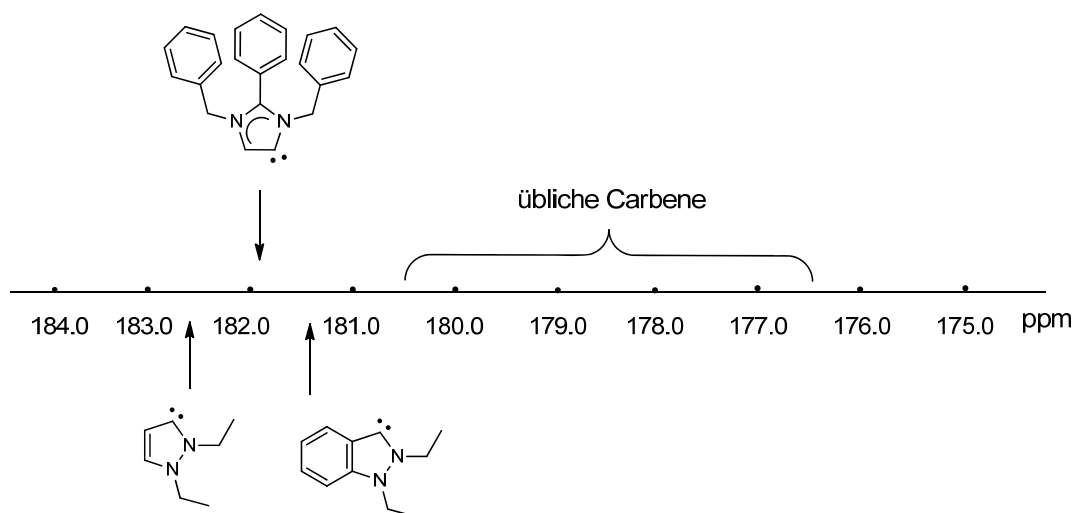


Abb1.2.2.6. ^{13}C -NMR-Daten von seltenen Carbenen im Palladiumkomplex bei **Huynh**.

Schmidt und seine Mitarbeiter interessieren sich für einen anderen Bereich, nämlich die Interaktion zwischen Carbenen und Boranen.^[28-33] Es wurden beispielsweise folgende Carben-Boran-Addukte synthetisiert:

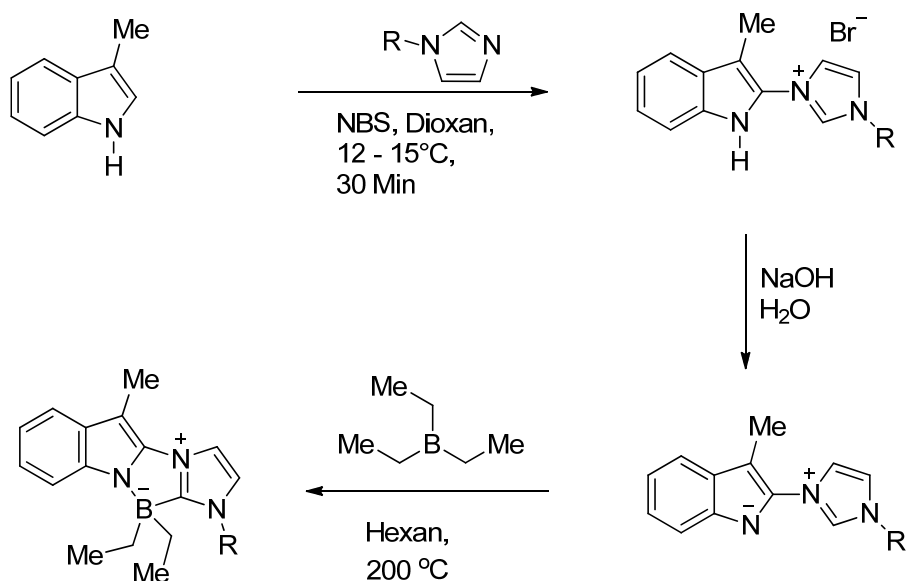


Abb.1.2.2.7: Carben-Boran-Addukt bei *Schmidt*.

Schmidts Arbeitsgruppe beschäftigt sich auch mit Carbenen in der Synthese-Chemie, sowie in der organischen Katalyse-Chemie. Über eine wichtige Umlagerungsreaktion des Pyrazolcarbens zum 4-Aminochinolin wurde 2010 berichtet: ^{[34] [35]}

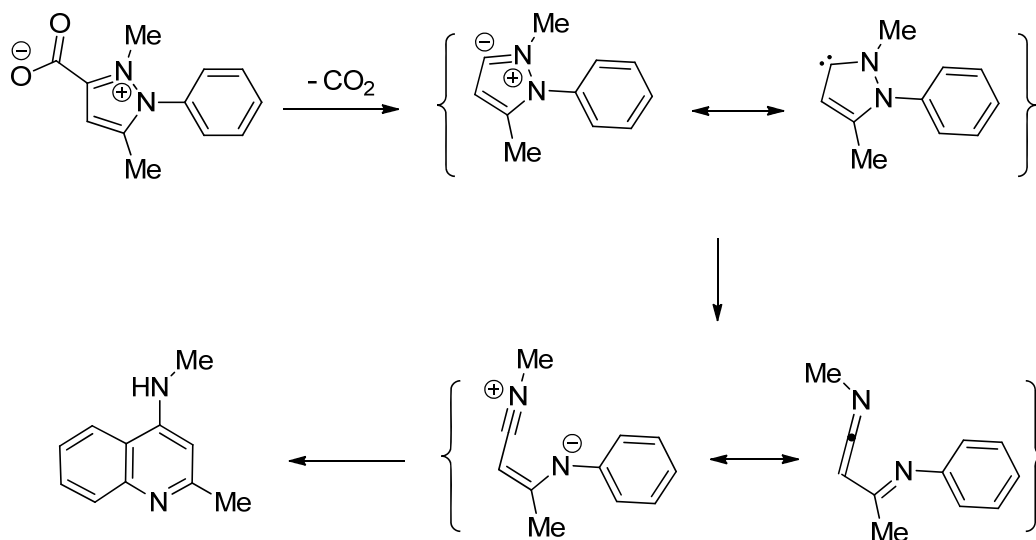
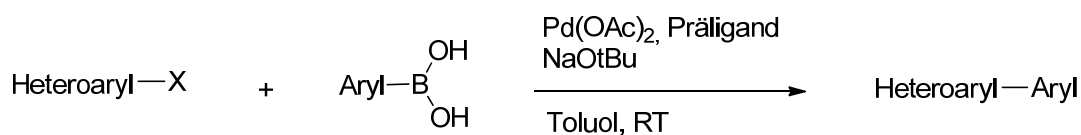


Abb.1.2.2.8: Umlagerung des Pyrazol-Carbens zum 4-Aminochinolin bei *Schmidt*.

Bei einer Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion, bei der ein Cyclobuten-bis-imidazoliumsalz als Präligand eingesetzt wurde, ^[36-40] ließ sich eine effiziente Katalyse beobachten:



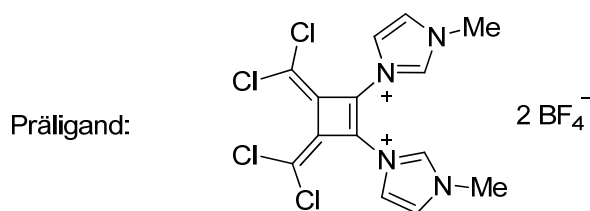


Abb.1.2.2.9: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit einem Cyclobuten-bis-imidazoliumsalz als Präligand.

Sydnon-Carbene bilden mit Palladium Komplexe, welche eine schöne Möglichkeit bietet, sterisch gehinderte Suzuki-Miyaura-Reaktionen zu realisieren.^[41]

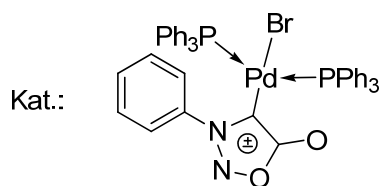
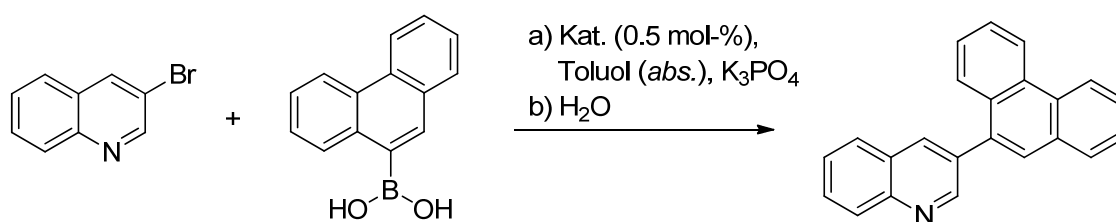


Abb.1.2.2.10: Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion mit einem Sydnon-Carben-Komplex als Katalysator.

Einige Forscher fokussieren sich auf eine seltene Carben-Gruppe, die Pyridin-Carbene. Obwohl Pyridin-Derivate und Pyridiniumsalze zu den üblichsten organischen Substanzen zählen, ist von Pyridin-Carbenen eher sehr selten die Rede. Ein Grund dafür ist, dass Pyridin-Carbene bei üblichen Reaktionsbedingungen rasch zu den offenkettigen Nebenprodukten zersetzt werden. Um diese Schwierigkeit zu überwinden, versuchen manche Wissenschaftler eine Tautomerisierung als Gegenmaßnahme einzusetzen. **Carmona et al.** berichten über folgende Synthesewege mit den beobachteten Tautomerisierungsphänomenen bei R = Me:^[42]

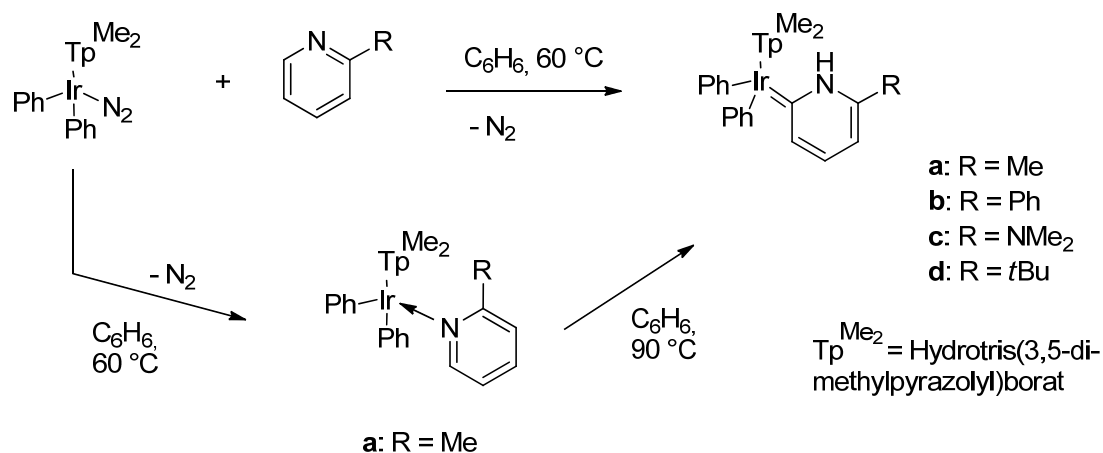


Abb.1.2.2.11: Metallinduzierte Tautomerisierung von 2-substituierten Pyridinderivaten zu den Iridiumcarbenkomplexen nach Carmona.

Esteruelas *et al.* gingen von Chinolin aus und haben somit Osmium- bzw. Ruthenium-Carben-Komplexe synthetisiert:^[43]

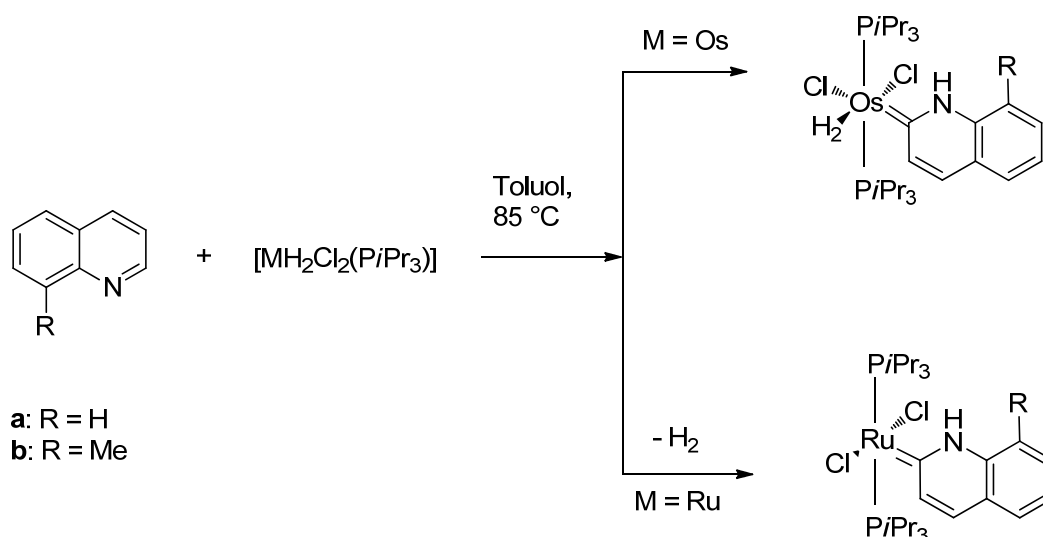


Abb.1.2.2.12: Osmium- und Ruthenium-Carben-Komplexe nach Esteruelas.

Kunz hat die oben genannten Tautomerisierungen zusammengefasst und steuerte DFT-Rechnungen hierzu bei, mit der oben gemachten Annahmen bestätigt werden konnten.^[44]

Eine Untergruppe der *N*-heterocyclischen Carbene, die sogenannten remote-NHCs, wird als *r*NHCs abgekürzt. Im Vergleich zu den normalen NHCs kann man *r*NHCs nicht als neutrale Elektronensextett-Struktur formulieren. Typische Vertreter dieser Stoffklasse sind z. B. Imidazol-4-yliden und Pyrazol-4-yliden. Aufgrund der Verwandtschaft zwischen Pyrazol und Indazol soll hier Pyrazol-4-yliden beispielhaft weiter diskutiert werden.

Bertrand und seine Mitarbeiter formulieren das Pyrazol-4-yliden als cyclisch gebogenes Allen, falls zwei Substituenten als Elektronendonoren an den Positionen 3 und 5 des Pyrazolrings vorhanden sind. Die ^{13}C -NMR-Analyse des Lithium-Addukts zeigt, dass die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms bei 114.4 ppm, also weiter weg von den typischen Werten der normalen NHCs liegt.^[45]

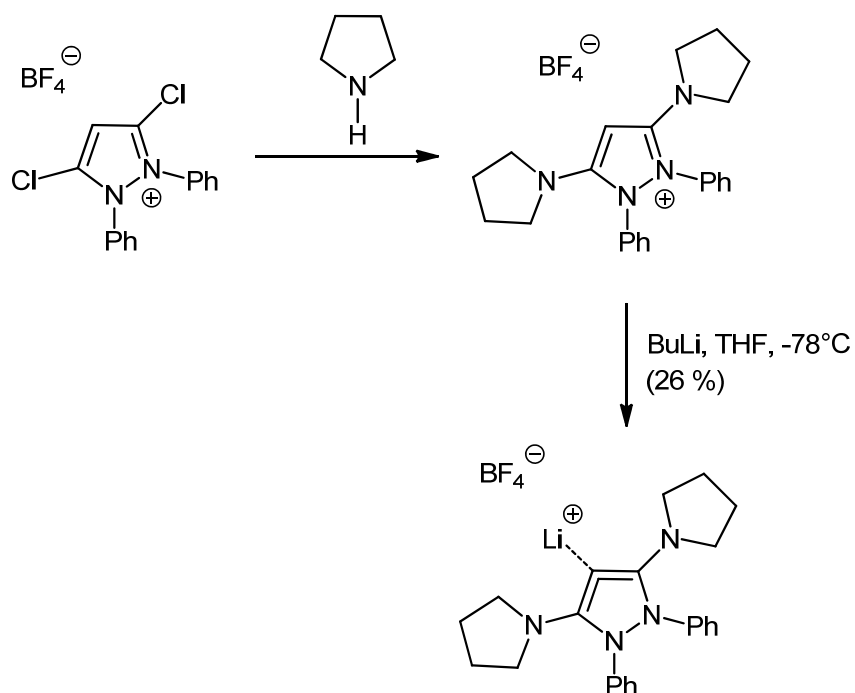


Abb.1.2.2.13: 3,5-Disubstituiertes Pyrazol-4-yliden als cyclisch gebogenes Allen nach **Bertrand**.

Auch ein Rhodium-Komplex des Pyrazol-4-ylidens wurde von **Bertrand** synthetisiert. Hier findet sich die chemische Verschiebung des Carben-Kohlenstoffatoms bei 115.5 ppm. ^[45]

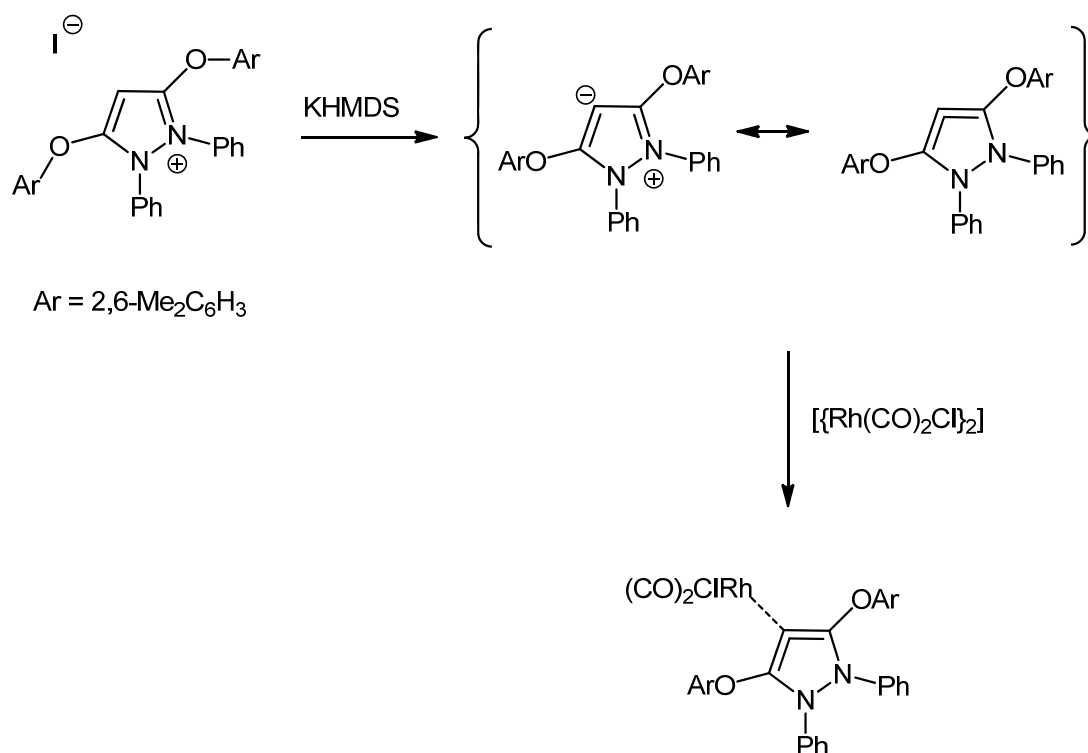


Abb.1.2.2.14: 3,5-Disubstituiertes Pyrazol-4-yliden als Ligand in Rhodiumkomplexen bei **Bertrand**.

2007 berichteten **Huynh** und seine Mitarbeiter über den ersten Palladiumkomplex des Pyrazol-4-ylidens durch oxidative Addition des Pyrazoliumsalses an $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ unter Anwesenheit von Triphenylphosphin. Das gesamte Molekül zeigt eine quadratisch-planare Koordination um das Palladiumzentrum. Das $r\text{NHC}$ und das Triphenylphosphin sind *cis*-ständig zueinander koordiniert. Die Bindungslänge zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und Palladiumatom beträgt 201.2(8) pm bei $\text{R} = \text{Ph}$ und 199.6(7) pm bei $\text{R} = \text{Me}$:^[46]

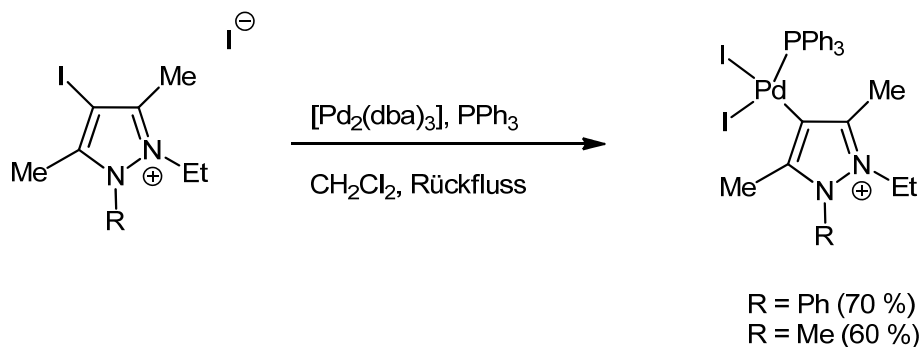


Abb.1.2.2.15: Pyrazol-4-yliden als Ligand in Palladiumkomplexen bei **Huynh**.

Wird das Iodid-Ion durch das Triflat-Ion in den oben genannten Salzen ersetzt und der Versuch wiederholt, ergeben sich anstatt der neutralen Komplexe monokationische Komplexe:^[47]

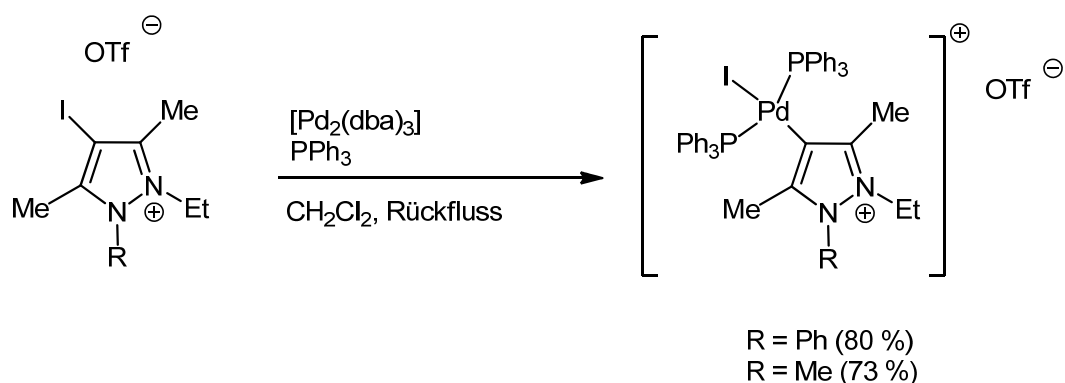


Abb.1.2.2.16: Pyrazol-4-yliden als Ligand in den monokationischen Palladiumkomplexen bei **Huynh**.

1.2.3 Indazol-3-yliden als *N*-heterocyclisches Carben

Zur Erzeugung des Indazol-3-ylidens dienen zwei wichtige Methoden, einerseits die thermische Decarboxylierung des Indazolium-3-carboxylats (ein **PCCMB**),^[48] andererseits die direkte Deprotonierung an Position 3 des Indazoliumsalses:

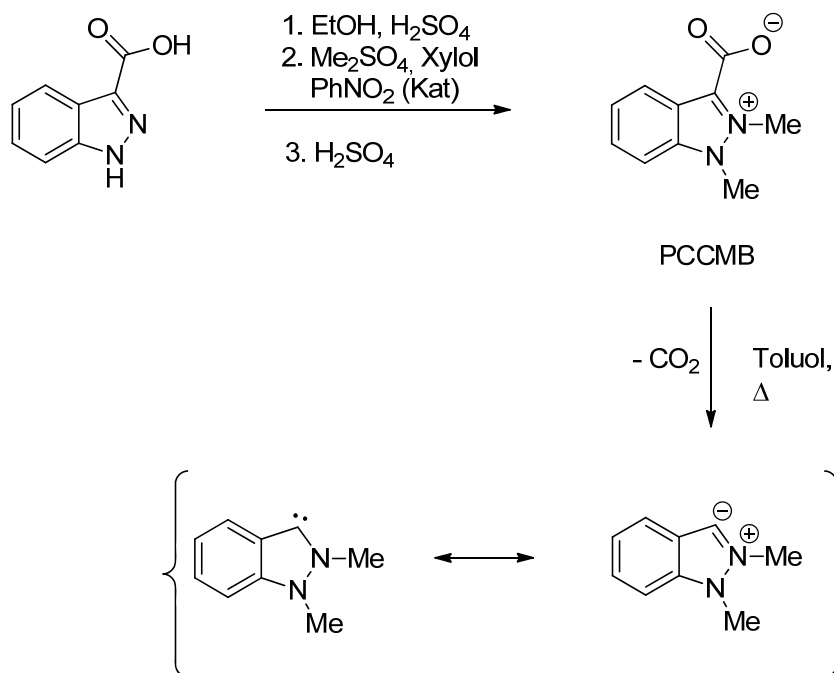


Abb.1.2.3.1: Herstellung des Indazol-3-ylidens durch Decarboxylierung.

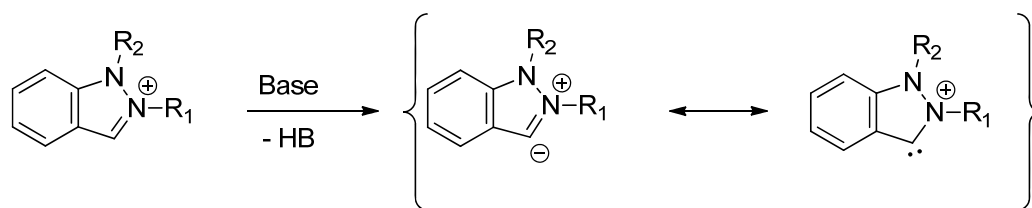


Abb.1.2.3.2: Herstellung des Indazol-3-ylidens durch Deprotonierung.

Das Indazolcarben ist nucleophil, besitzt eine hohe Basizität und geht leicht zahlreiche Abfangreaktionen ein. Es bildet sich mit elementarem Schwefel das Indazolthion, mit Protonen das Indazoliumsalz, mit Isocyanat das Indazol-3-amidat und mit Isothiocyanat Indazol-3-thioamidat: ^[49]

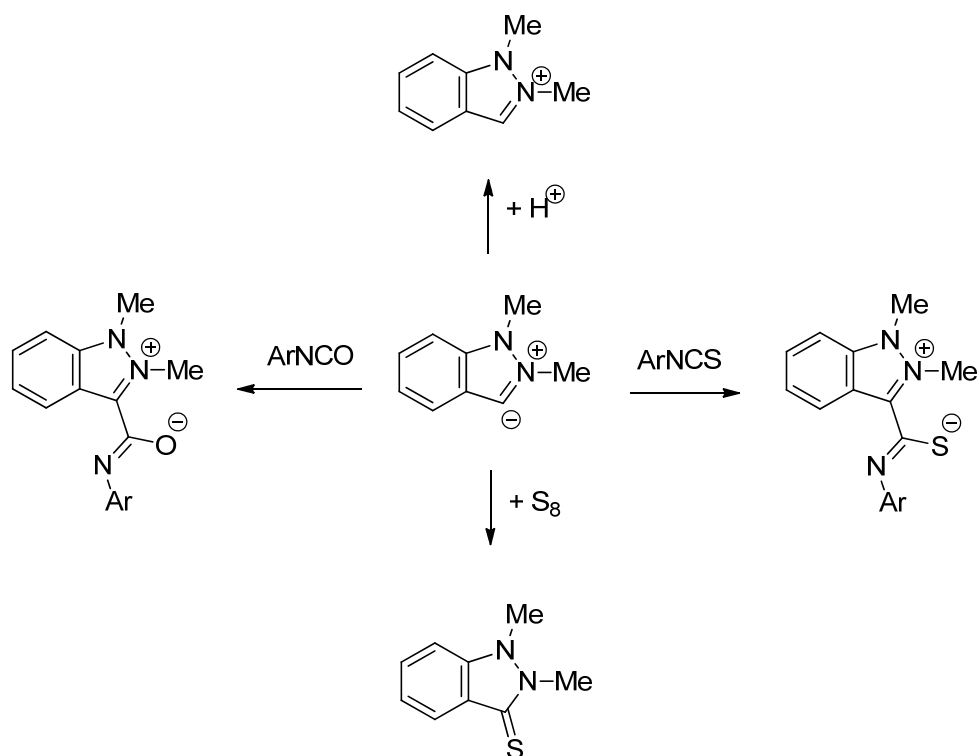


Abb.1.2.3.3: Abfangreaktionen des Indazol-3-ylidens.

Eine Besonderheit besteht bei den Abfangreaktionen mit den Isocyanaten oder Isothiocyanaten darin, dass diese Reaktionen meistens reversibel sind, wodurch sich eine Art von „Speicherung“ des Indazolcarbena ergibt:

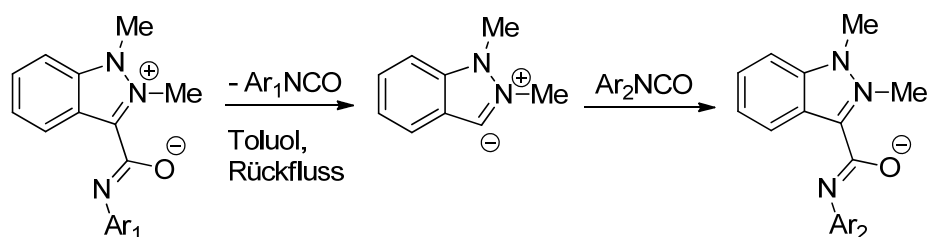


Abb.1.2.3.4: Reversible Abfangreaktionen des Indazol-3-ylidens mit Isocyanaten.

Die oben erwähnten Amidate und Thioamidate gehören zur Stoffklasse der **PCCMBs** (**P**seudo-**C**ross-**C**onjugated **M**esomeric **B**etaine), welche die folgenden Strukturkriterien erfüllen müssen: ^[50]

- 1) Bei den PCCMBs treten mesomere Grenzstrukturen auf, in denen exo-cyclische Atome über ein Elektronensextett verfügen.
- 2) Der anionische Teil ist immer isokonjugiert zu einem ungeradzahligen Kohlenwasserstoffanion.
- 3) HOMO und LUMO sind in getrennten Bereichen delokalisiert.
- 4) Positives und negatives Bauelement verbinden sich über eine Knotenebene des HOMO des isokonjugierten Äquivalentes.

Indazol-3-yliden zeigen vielfältige Synthesepotenziale in der organischen Chemie. Durch die Forschung in unserem Arbeitskreis ist bekannt, dass das Carben mit α -Halogenketonen zu Cinnolinen reagiert: ^[51]

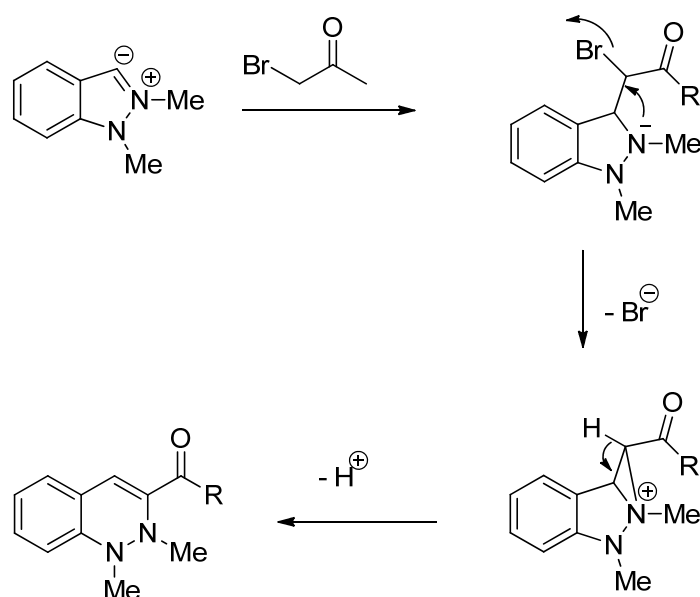


Abb.1.2.3.5: Reaktion des Indazol-3-ylidens mit einem α -Halogenketon.

Mit 1,2-Dibromverbindungen bildet das Carben Alkene: ^[51]

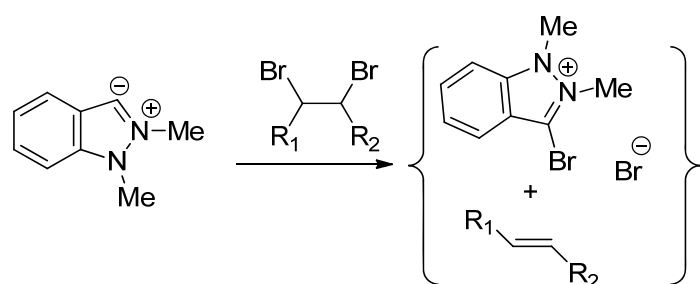


Abb.1.2.3.6: Reaktion des Indazol-3-ylidens mit vicinalen Dihalogenverbindungen.

Nach einem ähnlichen Mechanismus reagiert das Carben mit 1,2-Dibromalkenen zu den entsprechenden Alkinen: ^[51]

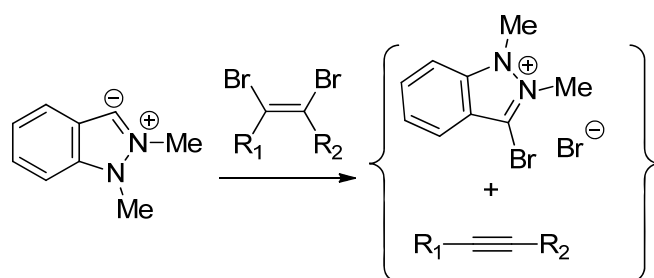


Abb.1.2.3.7: Reaktion des Indazol-3-ylidens mit 1,2-Dihalogenalkenen.

In Anwesenheit von Indazol-3-yliden geht Indazolium-3-carboxylat mit gewissen Acetylenen eine Reaktion ein. Es wird hierbei ein neues Ringsystem gebildet: ^[49]

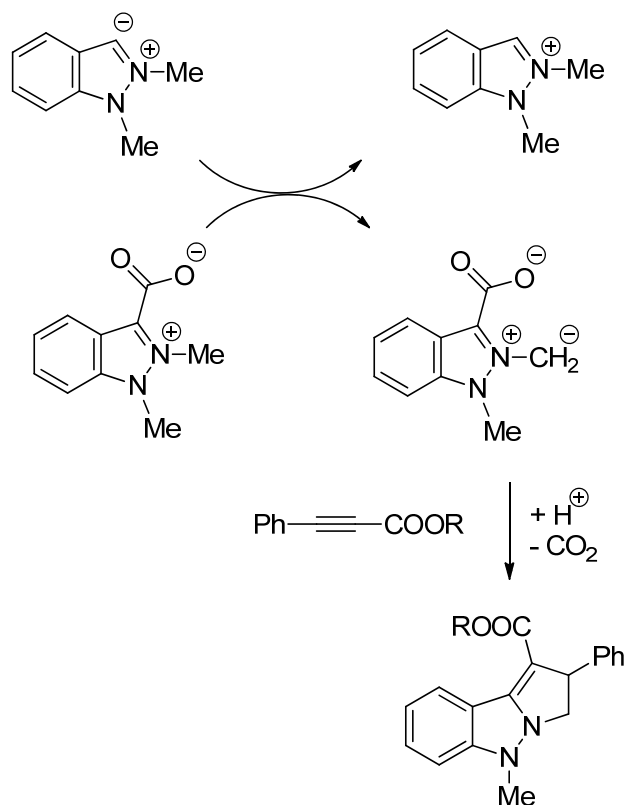


Abb.1.2.3.8: Reaktion des Indazol-3-ylidens mit Acetylenen zu einem neuen Ringsystem.

Desweiteren kann man in Anwesenheit von Indazol-3-yliden Amidine aus dem Thiolactam des Pyrrolobenzodiazepins synthetisieren, ohne dabei giftiges Hg^{2+} -Salz zu verwenden: ^[52]

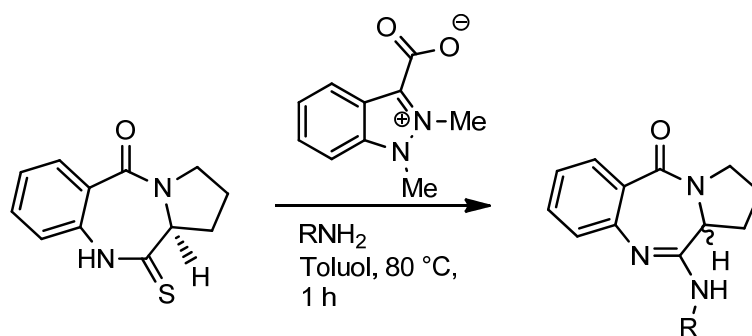


Abb.1.2.3.9: Indazol-3-yliden-induzierte Amidinsynthese.

Monothiosuccinimide, Mono- und Dithiophthalimide können in ähnlichen Reaktionen eingesetzt werden: ^[53]

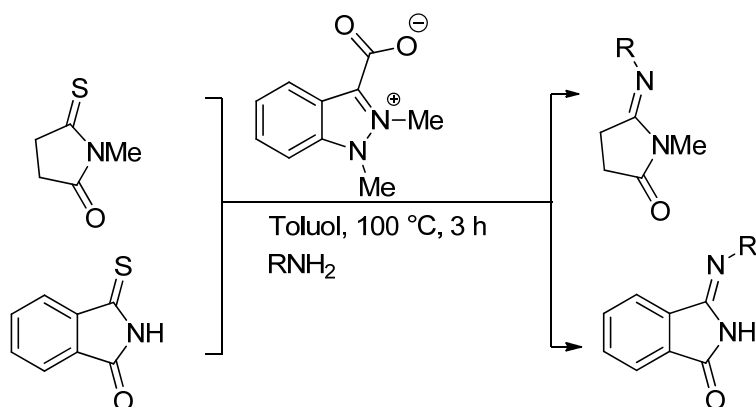


Abb.1.2.3.10: Indazol-3-yliden-induzierte Amidinsynthese.

Indazol-3-yliden kann auch als Ligand in der Metallorganischen Chemie eingesetzt werden.^{[54][93][94]}

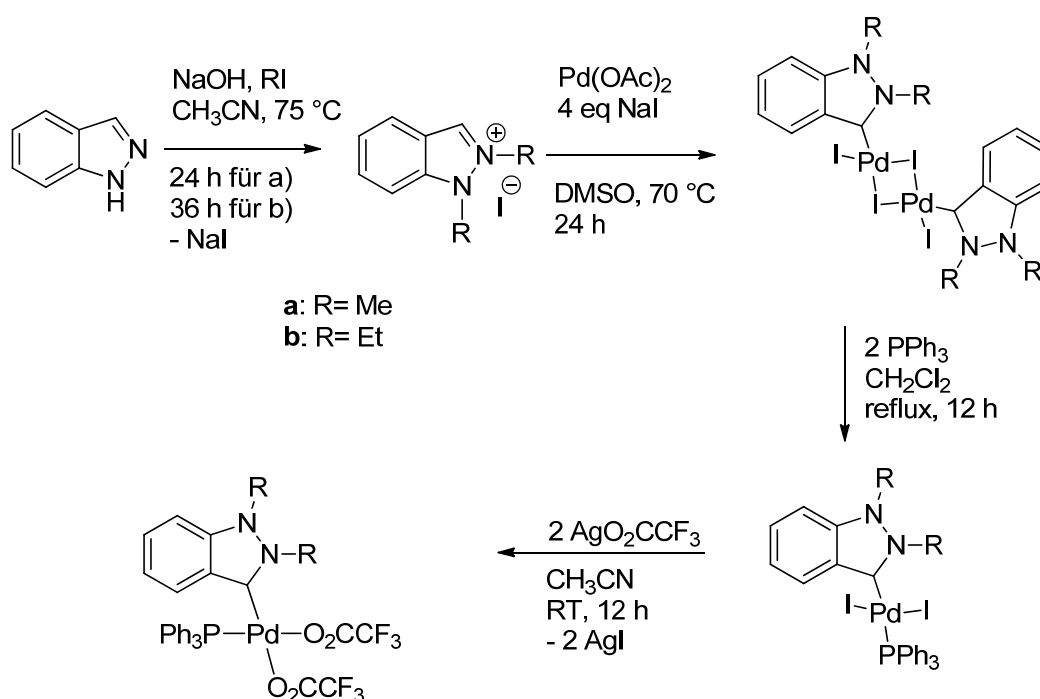


Abb.1.2.3.11: Indazol-3-yliden als Ligand in Pd(II)-Komplexen.

1.3 Versuchsziel und Versuchsplanung

Ziel dieser Arbeit ist es, 1-Aryl-1H-indazol-3-ylidene durch Deprotonierung der entsprechenden Indazoliums Salze zu synthetisieren und anschließend ihre Eigenschaften und Synthesepotentiale zu studieren.

Um das Ziel zu erreichen, wurde folgende Versuchsplanungen gemacht:

1.3.1 Synthese von 1-Aryl-1H-indazolen (z. B. durch eine Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Reaktion).

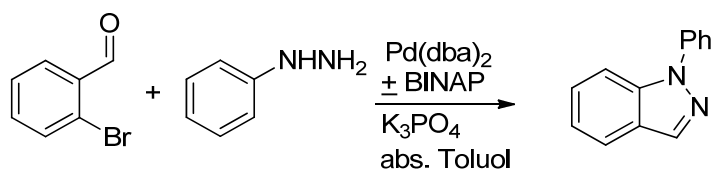


Abb.1.3.1: Synthese von 1-Phenyl-1H-indazol.

1.3.2 Alkylierung von 1-Aryl-1H-indazolen und anschließender Anionenaustausch.

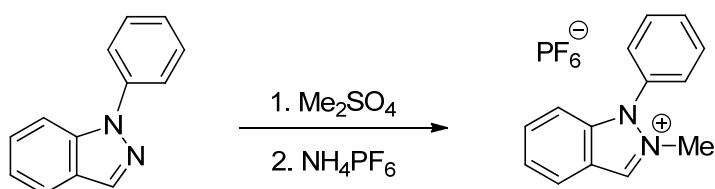


Abb.1.3.2: Quartärnisierung von 1-Phenyl-1H-indazol.

1.3.3 Deprotonierung des 1-Aryl-1H-indazoliums zum N-heterocyclischen Carben.

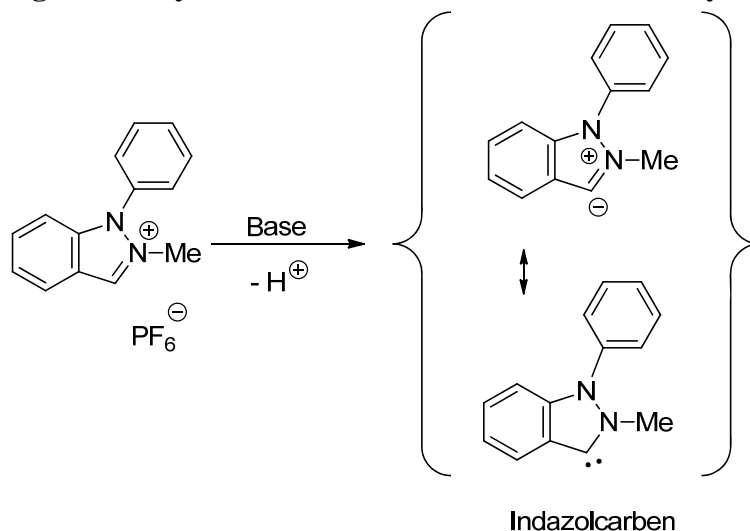


Abb.1.3.3: Deprotonierung des 1-Phenyl-1H-indazoliums.

2. Ergebnisse und Diskussionen

2.1 Synthesen von 1-Aryl-1H-indazolen^[55]

Zwei Synthesewege wurden probiert, um 1-Aryl-1H-indazole zu synthetisieren, einerseits die Palladium-katalysierte Buchwald-Hartwig-Kupplung, andererseits die Kupfer-katalysierte Ullmann-Reaktion.

2.1.1 Synthesen von 1-Aryl-1H-indazolen durch Buchwald-Hartwig-Kupplungen

Nach einer bekannten Literatursynthese^[56] wurden zunächst 2-Brombenzaldehydarylhydrazone **1a-c** aus 2-Brombenzaldehyd und den entsprechenden Arylhydrazinen hergestellt, danach konnte durch eine intramolekulare Buchwald-Hartwig-Kupplung eine Cyclisierung erfolgen. Bis-dibenzylidenaceton-palladium(0) wurde als Katalysator eingesetzt, racemisches 2,2'-Bis(diphenylphosphino)-1,1'-binaphthyl diente als Ligand.

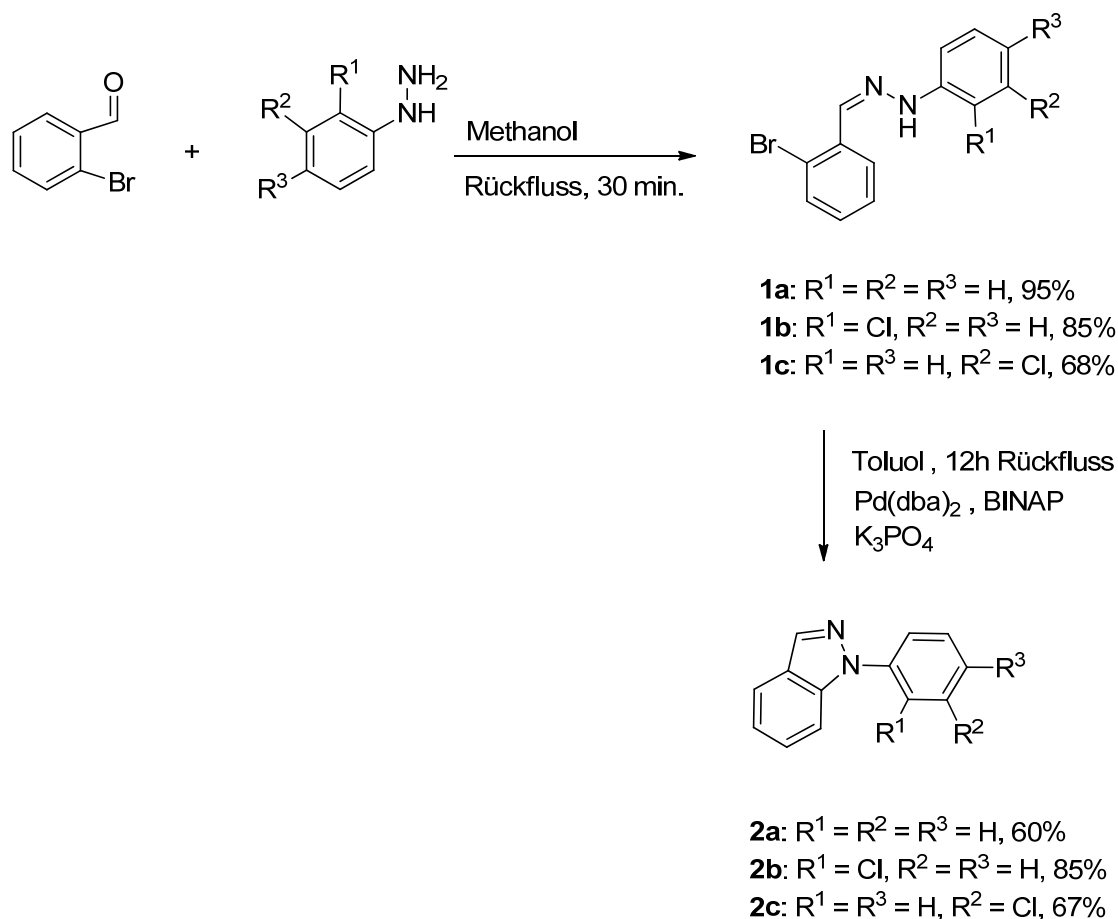


Abb.2.1.1: Palladium(0)-katalysierte 1-Aryl-1H-indazol-Synthese.

2.1.2 Synthesen von 1-Aryl-1H-indazolen mittels der Ullmann-Reaktion

Die Ullmann-Reaktion bietet eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 1-Aryl-1H-indazolen. Literaturstellen^{[57] [58]} weisen darauf hin, dass das Kupfer(I)-Salz für die direkte Kupplung zwischen Indazol und aromatischem Halogenid einen passenden Katalysator darstellt. Zusätzlich wurde im Verlauf dieser Arbeit festgestellt, dass (*R,S*)-1,2-Diaminocyclohexan als Ligand gute Ausbeuten ergibt:

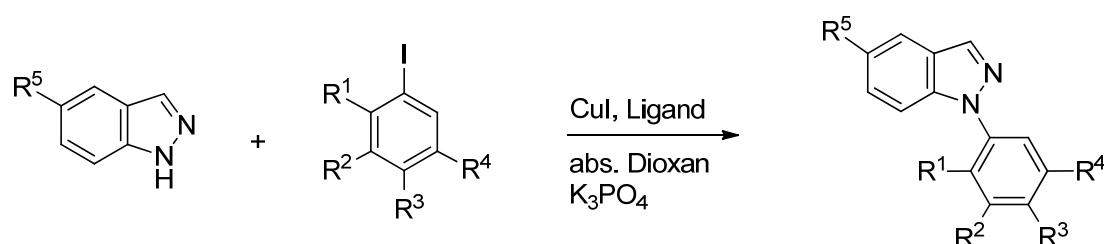


Abb.2.1.2.1: Indazol-Synthese mittels der Ullmann-Reaktion.

Nach der oben genannten Methode wurden die Indazole **2d-k** synthetisiert:

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute (%)
2d	H	H	Br	H	H	85
2e	H	H	Me	H	H	89
2f	H	H	OMe	H	H	86
2g	H	H	I	H	H	40
2h	H	H	H	H	Br	64
2i	H	H	I	H	Br	54
2j	H	Me	H	Me	H	96
2k	H	H	CF ₃	H	H	82

Tab.2.1: Erzielte Indazol-Ausbeuten unter Verwendung der Ullmann-Reaktion.

Eine effiziente Suzuki-Miyaura-Kreuzkupplungsreaktion, bei der ein Cyclobuten-bis-imidazoliumsalz als Präligand eingesetzt wurde (**Abb.1.2.2.9**), bietet die weitere Möglichkeit, Indazol mit passenden Substituenten weiter zu funktionalisieren. Somit wurden aus Indazol **2g** zwei Derivate, nämlich Indazol **2l** und **2m**, synthetisiert:

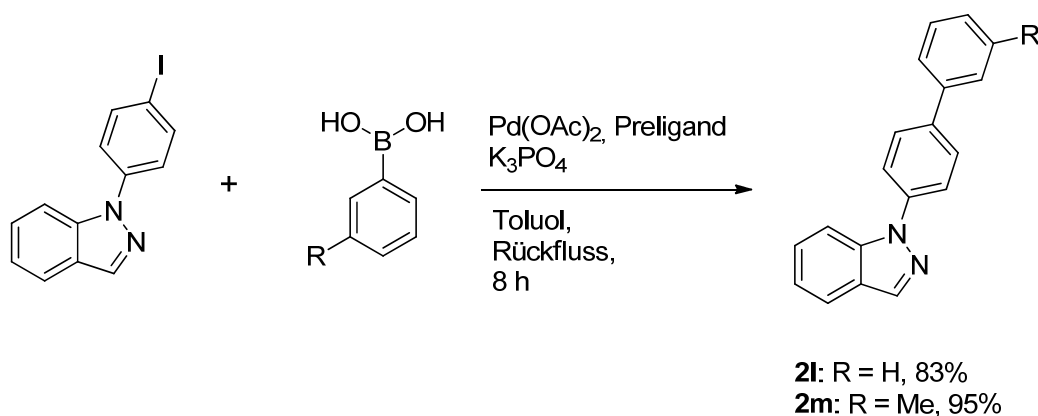


Abb.2.1.2.2: Indazol-Synthese mittels der Suzuki-Miyaura-Reaktion.

2.2 Quartärnisierungen von 1-Aryl-1H-indazolen^[55]

Im Folgenden sollte die Quartärnisierung von 1-Aryl-1H-indazolen erläutert werden. Als Alkylierungsreagenz wurde Dimethylsulfat eingesetzt, was zu braun bis schwarz gefärbten, sehr viskosen Flüssigkeiten führte. Diese Flüssigkeiten wurden anschließend durch einen

Anionen-Austausch mit Ammoniumhexafluorphosphat in Wasser zu kristallinen Substanzen umgesetzt:

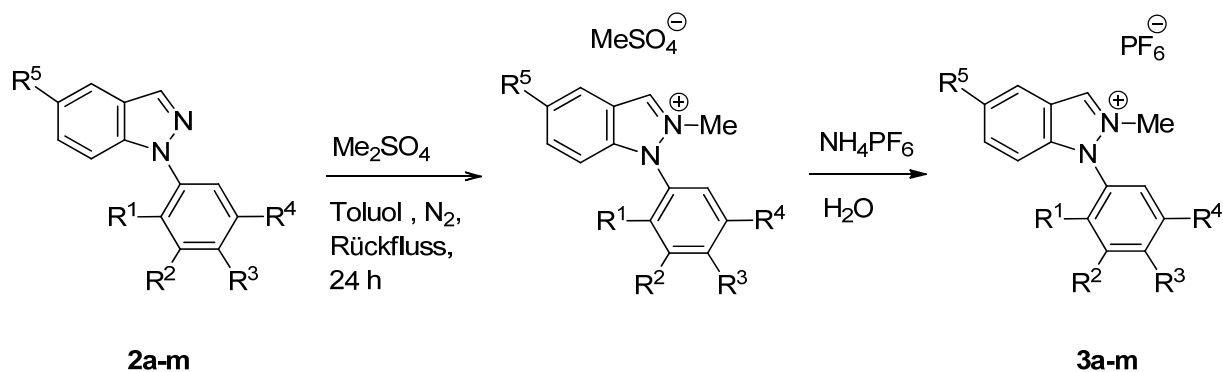


Abb.2.2.1: Quartärnisierung von 1-Aryl-1H-indazolen mit Dimethylsulfat und anschließender Anionenaustausch.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute (%)
3a	H	H	H	H	H	91
3b	Cl	H	H	H	H	91
3c	H	Cl	H	H	H	84
3d	H	H	Br	H	H	81
3e	H	H	Me	H	H	79
3f	H	H	OMe	H	H	80
3g	H	H	I	H	H	87
3h	H	H	H	H	Br	75
3i	H	H	I	H	Br	94
3j	H	Me	H	Me	H	88
3k	H	H	CF ₃	H	H	83
3l	H	H	Ph	H	H	72
3m	H	H	3-Tolyl	H	H	58

Tab.2.2.1: Quartärnisierung von 1-Aryl-1H-indazolen mit Dimethylsulfat und anschließender Anionenaustausch.

Als weitere Versuche werden bei **2a**, **2e** und **2g** getestet, ob Diethylsulfat als Alkylierungsmittel geeignet ist. Hier wurde allerdings eine höhere Reaktionstemperatur benötigt:

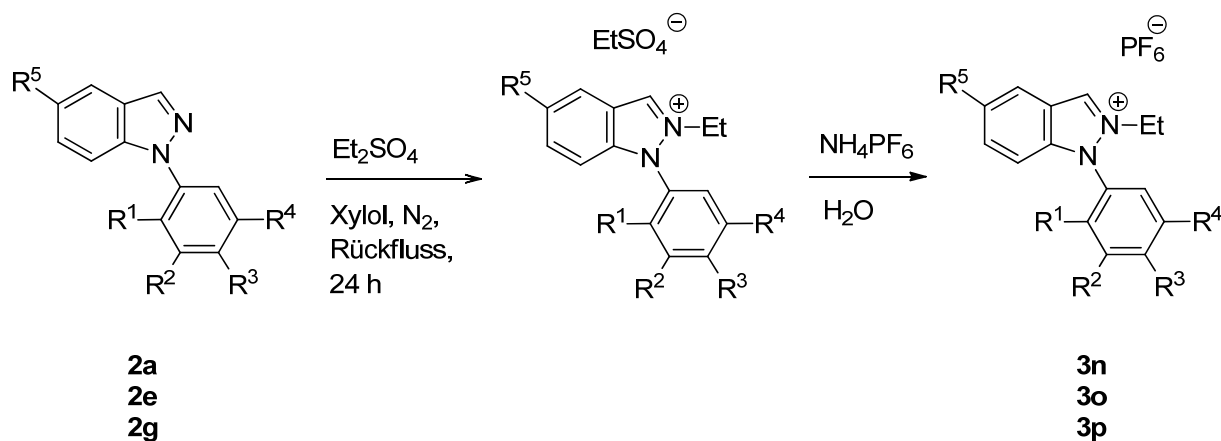


Abb.2.2.2: Quartärnisierung von 1-Aryl-1H-indazolen mit Diethylsulfat und anschließender Anionenaustausch.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	Ausbeute (%)
3n	H	H	H	H	H	77
3o	H	H	Me	H	H	64
3p	H	H	I	H	H	87

Tab.2.2.2: Quaternisierung von 1-Aryl-1H-indazolen mit Diethylsulfat und anschließender Anionenaustausch.

Die erfolgreiche Methylierung des 1-Aryl-1H-indazols zeichnet sich im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, DMSO-d₆) durch ein Signal des Methylprotons zwischen 4.15 und 4.20 ppm aus (**Abb.2.2.3**).

Um den Gehalt des Kristallwassers zu ermitteln, wurde eine **DSC/TGA**-Messung durchgeführt (0 - 250 °C, 10 °C/Min.). Auf dem DSC-Spektrum ist zu sehen (scharfer Peak bei 12.5 Min), dass 1-Phenyl-1H-indazolium-hexafluorophosphat bei ungefähr 125 °C schmilzt, die Zersetzung beginnt hingegen erst ab 210 °C. Kristallwasser ist nicht vorhanden, was die weitere Deprotonierung erleichtert (**Abb.2.2.4**).

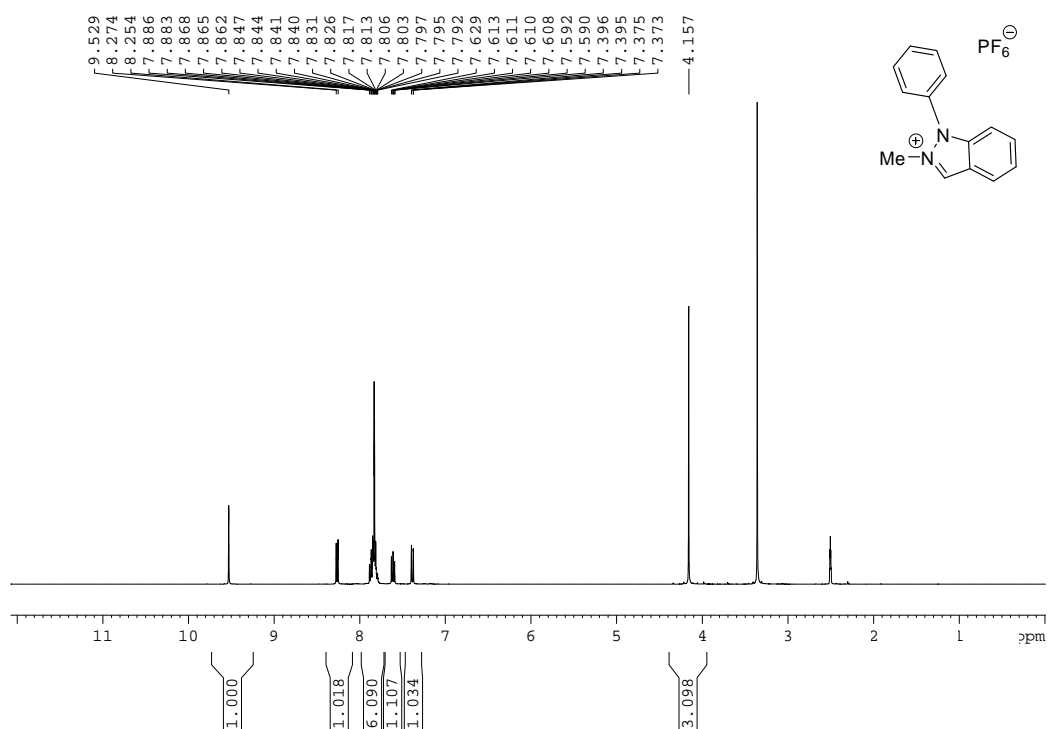


Abb.2.2.3: ¹H-NMR des 2-Methyl-1-phenyl-1H-indazolium-hexafluorosphats **3a**.

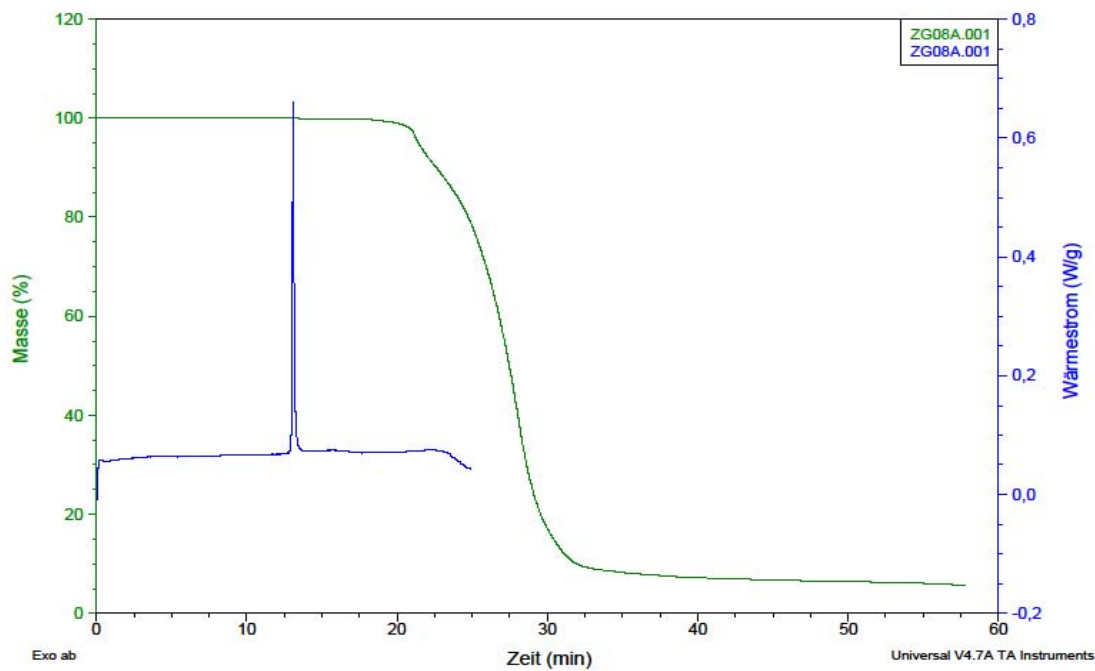


Abb.2.2.4: TGA-Messung des 2-Methyl-1-phenyl-1H-indazolium hexafluorosphats **3a**.

2.3 Abfangreaktionen von 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazol-3-ylidenen

Deprotonierung an der 3. Position des 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazolium-hexafluorosphats führte zum 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazol-3-yliden, welches durch zahlreiche Abfangreaktionen nachgewiesen werden kann.

2.3.1 Abfangreaktion von 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazol-3-yliden mit elementarem Schwefel^[59]

2-Methyl-1-phenyl-1*H*-indazolium-hexafluorosphat (**3a**) bzw. 2-Ethyl-1-phenyl-1*H*-indazolium-hexafluorosphat (**3n**) wurden mit Kalium-*t*-butanolat in siedendem Toluol deprotoniert. Das *in situ* erzeugte Carben ließ sich mit elementarem Schwefel abfangen. Es bildet sich somit die entsprechenden Indazolthione **4a** und **4b**. Die chemische Verschiebung des Thiocarbonyl-Kohlenstoffatoms im ¹³C-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) beträgt 172.9 ppm (R = Me) bzw. 172.8 ppm (R = Et). Die Ausbeute ist allerdings niedrig, da eine Umlagerungsreaktion bei den Reaktionsbedingungen dominiert (Kapitel 2.4.3).

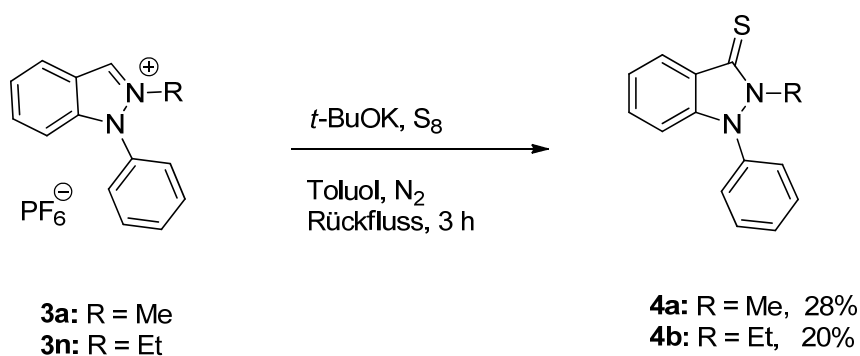


Abb.2.3.1: Abfangreaktion des 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazol-3-ylidens mit elementarem Schwefel.

2.3.2 Abfangreaktion von 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazol-3-yliden mit Kohlenstoffdisulfid^[60]

Indazoliumsalze lassen sich auch mit *n*-Butyllithium in THF bei Raumtemperatur deprotonieren. Das *in situ* erzeugte Carben kann mit Kohlenstoffdisulfid abgefangen werden. Es bildet sich jedoch nicht das entsprechende Indazolium-3-dithiocarboxylat als neues **PCCMB** (Kapitel 1.2.3), sondern überraschenderweise das Chinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithion als Abfangprodukt. Der folgende Mechanismus wird hierfür vorgeschlagen:

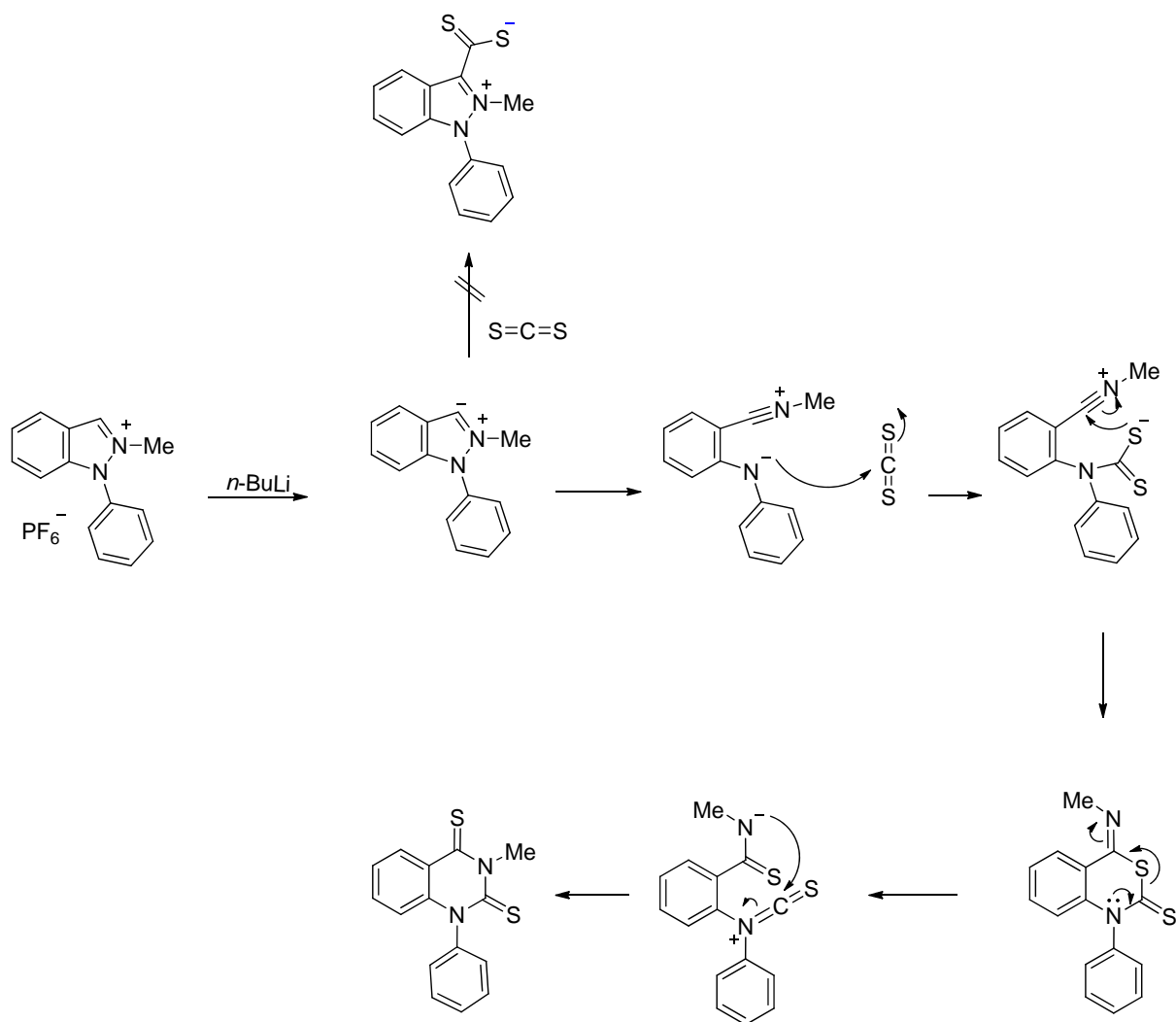


Abb.2.3.2.1: Vorgeschlag für einen Mechanismus zur Abfangreaktion von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-yliden mit Kohlenstoffdisulfid.

Das Carben geht eine Ringöffnungsreaktion ein und wandelt sich in eine zwitterionische Verbindung um. Nun greift diese zwitterionische Verbindung nukleophil das Kohlenstoffdisulfid an. Durch eine nachfolgende Ringschlussreaktion, sowie eine anschließende Umlagerung des Zwischenproduktes ergibt sich das Endprodukt. Diese letztgenannte Umlagerung des Benzothiazins wurde 1971 durch Wagner *et al.* beschrieben.^[61]

Auf diesem Weg wurden aus den 2-Methylindazoliumsalzen **3a-f** sowie den 2-Ethylindazoliumsalzen **3o-p** die entsprechenden Chinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithione **5a-h** synthetisiert:

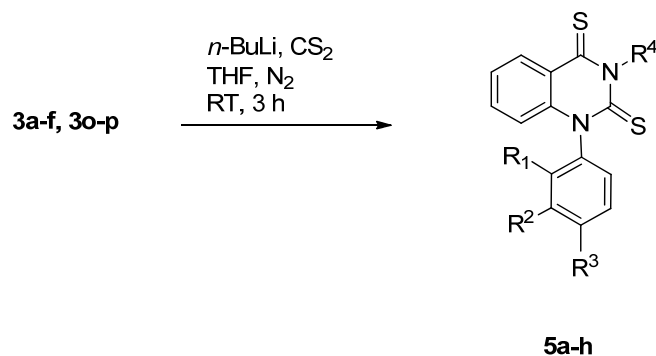


Abb.2.3.2.2: Chinazolin-2,4(1H,3H)-dithione als Abfangprodukte von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidenen mit Kohlenstoffdisulfid.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausbeute (%)
5a	H	H	H	Me	62
5b	Cl	H	H	Me	38
5c	H	Cl	H	Me	40
5d	H	H	Br	Me	44
5e	H	H	Me	Me	47
5f	H	H	OMe	Me	30
5g	H	H	Me	Et	36
5h	H	H	I	Et	35

Tab.2.3.2.1: Chinazolin-2,4(1H,3H)-dithione als Abfangprodukte von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidenen mit Kohlenstoffdisulfid.

Einkristalle von **5a**, 3-Methyl-1-phenylchinazolin-2,4(1H,3H)-dithion, wurden durch langsame Verdampfung des Lösungsmittels aus einer gesättigten methanolischen Lösung isoliert. Die Verbindung kristallisiert triklin und sie gehört zur Raumgruppe *P*-1(2). Der Phenylring ist herausgedreht aus der Chinazolin-Ebene mit einem Drehwinkel von 73.828(61)° (C11-N4-C2-C1; kristallographische Nummerierung). Für die C-S Bindungslängen ergaben sich 165.93(7) pm [C9 - S1; kristallographische Nummerierung] und 164.70(8) pm [C10 - S2; kristallographische Nummerierung].

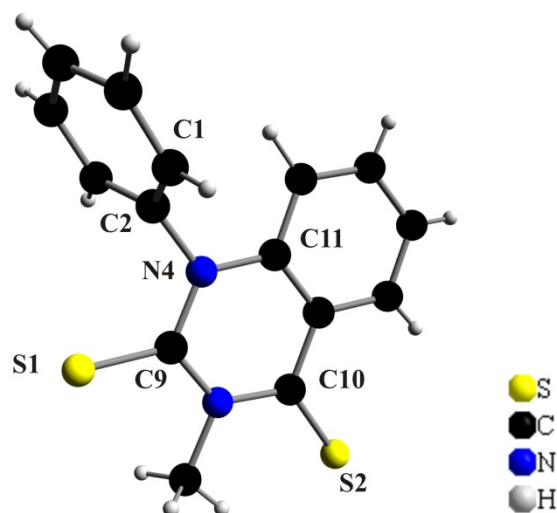


Abb.2.3.2.3: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von 3-Methyl-1-phenylchinazolin-2,4(1H,3H)-dithions **5a**.

2.3.3 Abfangreaktion von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-yliden mit einem Rhodium-komplex ^{[59][62]}

Die Komplexbildung mit den Übergangsmetallen zählt zu den wichtigsten Abfangreaktionen der NHCs. ^[63-66] Die Komplexchemie des Pyrazol- bzw. Indazol-carbens wurde in diversen Übersichtsartikeln zusammengefasst. ^[67-69]

Indazoliumsalze lassen sich bei tiefen Temperaturen mit Kalium-*tert*-pentoxid in THF deprotonieren. Das *in situ* erzeugte Indazolcarben kann mit Carbonyl-bis(triphenylphosphin)-rhodium(I)-chlorid abgefangen werden. Es bilden sich somit aus den Indazoliumsalzen **3a**, **3g** und **3n** die entsprechenden Indazol-3-yliden-Rhodium(I)-komplexe **6a-c**:

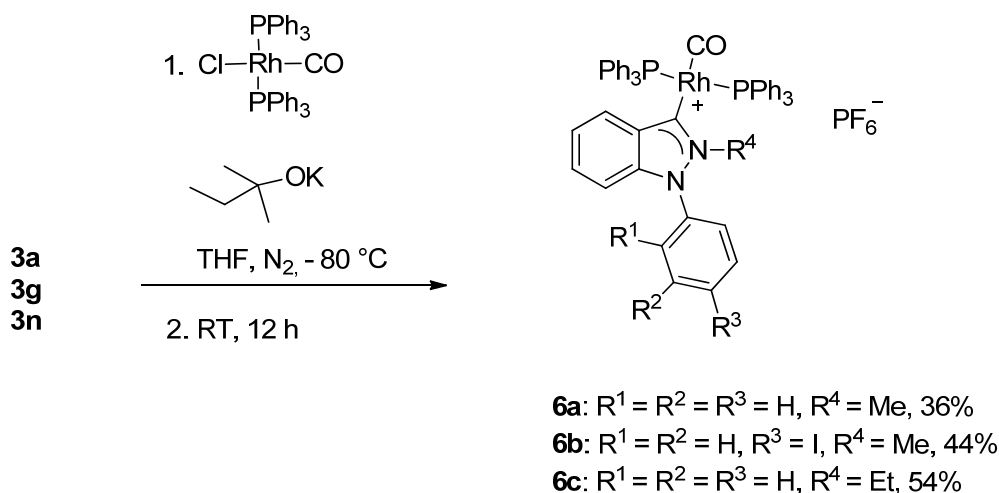


Abb.2.3.3.1: Abfangreaktion von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-yliden mit Carbonyl-bis-(triphenylphosphin)rhodium(I)-chlorid.

Einkristalle von **6b**, Carbonyl-bis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-(4-iodphenyl)-1H-indazol-3-yliden)rhodium(I)-hexafluorophosphat wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung von DCM und *i*-PrOH isoliert. Diese Verbindung kristallisiert monoklin. Der Phenylring ist aus der Indazol-Ebene mit einem Drehwinkel von $-50.7(4)^\circ$ herausgedreht (C4-N3-C48-C53; kristallographische Nummerierung). Die $\text{C}_{\text{carben}}\text{-Rh}$ Bindungslänge beträgt 206.0(2) pm [C1-Rh1; kristallographische Nummerierung] und die $\text{C}_{\text{co}}\text{-Rh}$ Bindungslänge beträgt 186.3(3) pm [C10 – Rh1; kristallographische Nummerierung]:

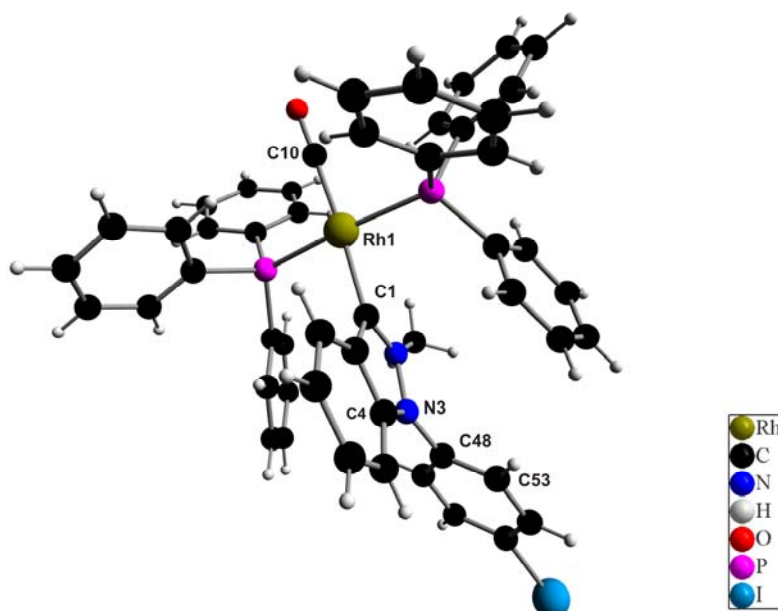
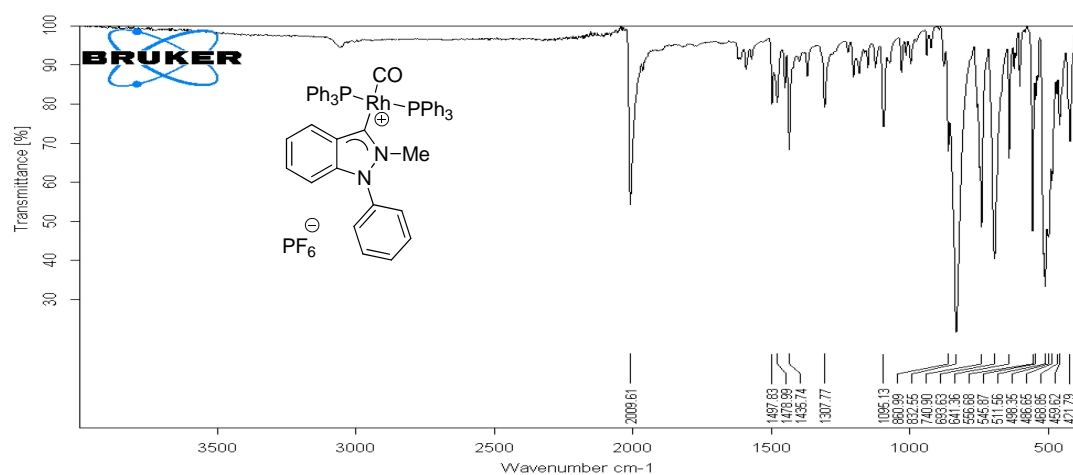


Abb.2.3.3.2: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von dem Kation des Carbonyl-bis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-(4-iodphenyl)-1H-indazol-3-yliden)rhodium(I)-hexafluorophosphats **6b**.

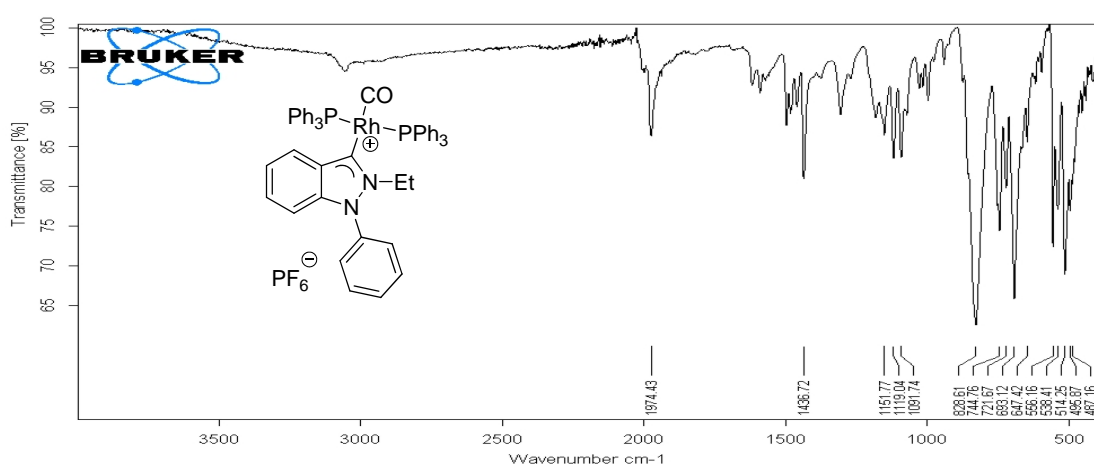
Die ^1H -NMR-Analyse der Komplexe zeigt eine Hochfeldverschiebung des Methylsignals. Das Methylsignal liegt im Indazoliumsalz **3g** bei 4.15 ppm, im entsprechenden Komplex **6b** hingegen bei 3.25 ppm (DMSO- d_6 , 400 MHz). Die ^{13}C -NMR-Analyse zeigt demgegenüber eine leichte Tieffeldverschiebung eben dieses Methylsignals; im Indazoliumsalz **3g** erscheint das Signal bei 38.5 ppm und im Komplex bei 40.2 ppm. Eindeutig tieffeldverschoben ist das Signal des Carben-Kohlenstoffatoms, welches im Indazoliumsalz **3g** bei 135.1 ppm und im Komplex **6b** bei 185.9 ppm liegt (DMSO- d_6 , 100 MHz).

Die Infrarot-Spektroskopie bietet eine weitere Möglichkeit, die Eigenschaften der Komplexe zu studieren. Hierfür soll die CO-Streckschwingung der Carbonylgruppen der Komplexe **6a** und **6c** verglichen werden. Während die Streckschwingung der Carbonylgruppe im Komplex **6a** bei 2010 cm^{-1} liegt, weist sie bei **6c** nur 1974 cm^{-1} auf. Die Verschiebung könnte darauf hindeuten, dass das Indazolcarben mit einer Ethylgruppe am N2-Atom ein stärkerer Elektronendonator ist als sein Methylanalogon.



D:\DATEN\zg\zg175.0 zg175 Instrument type and / or accessory 07.05.2013

Seite 1 von 1



D:\Daten\ZG\zg150.0 zg150 Instrument type and / or accessory 23.04.2013

Seite 1 von 1

Abb.2.3.3.3: Vergleich der IR-Spektren der Komplexe **6a** und **6c**.

2.4 Dimerisierung und Umlagerung von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidenen^[62]

2.4.1 Dimerisierung von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-yliden

In Abwesenheit eines passenden Reaktionspartners dimerisiert das Indazolcarben, welches durch Deprotonierung der entsprechenden Indazoliumsalze bei tiefen Temperaturen mit Kalium-*tert*-pentoxid *in situ* erzeugt wurde, sofort zu einer Spiro-Verbindung wie sie nachfolgend beschrieben ist.

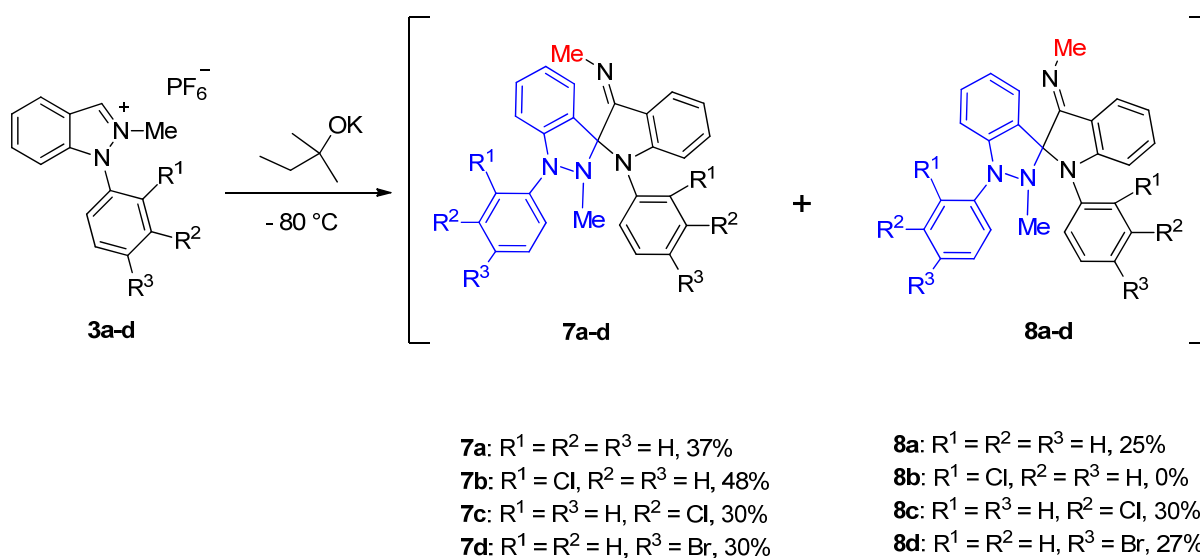


Abb.2.4.1.1: Dimerisierung von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-yliden.

Die oben beschriebenen Konfigurationsisomere lassen sich trennen, wenn säulenchromatographisch mit Methanol als Laufmittel gearbeitet wird.

Die *E/Z*-Isomerisierung der Spiroverbindungen lässt sich im ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, CDCl₃) gut erkennen. Während das Signal der Methylgruppe an der C=N Doppelbindung (rot-markiert) bei der *Z*-Konfiguration (**7a-d**) bei 3.23-3.27 ppm liegt, liegt das Signal bei der *E*-Konfiguration (**8a-d**) bei 3.74-3.75 ppm. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass diese Methylgruppe bei der *Z*-Konfiguration über der Ebene des Indazolinrings steht und daher eine Hochfeldverschiebung erfährt, bei der *E*-Konfiguration dagegen in der Ebene des Indolrings liegt und deshalb eine Tieffeldverschiebung beobachtbar ist. Das Signal der Methylgruppe am Indazolinring liegt sowohl bei der *Z*-Konfiguration wie auch bei der *E*-Konfiguration um 2.60 ppm.

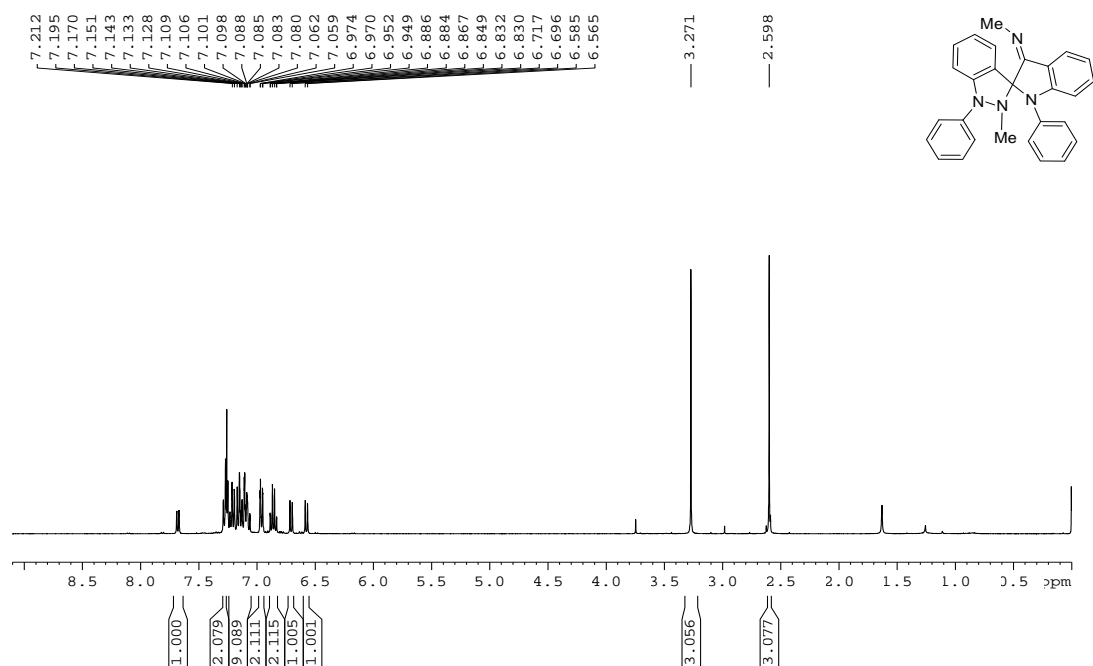


Abb.2.4.1.2: ¹H-NMR-Spektrum der Spiroverbindung **7a** mit Z-Konfiguration.

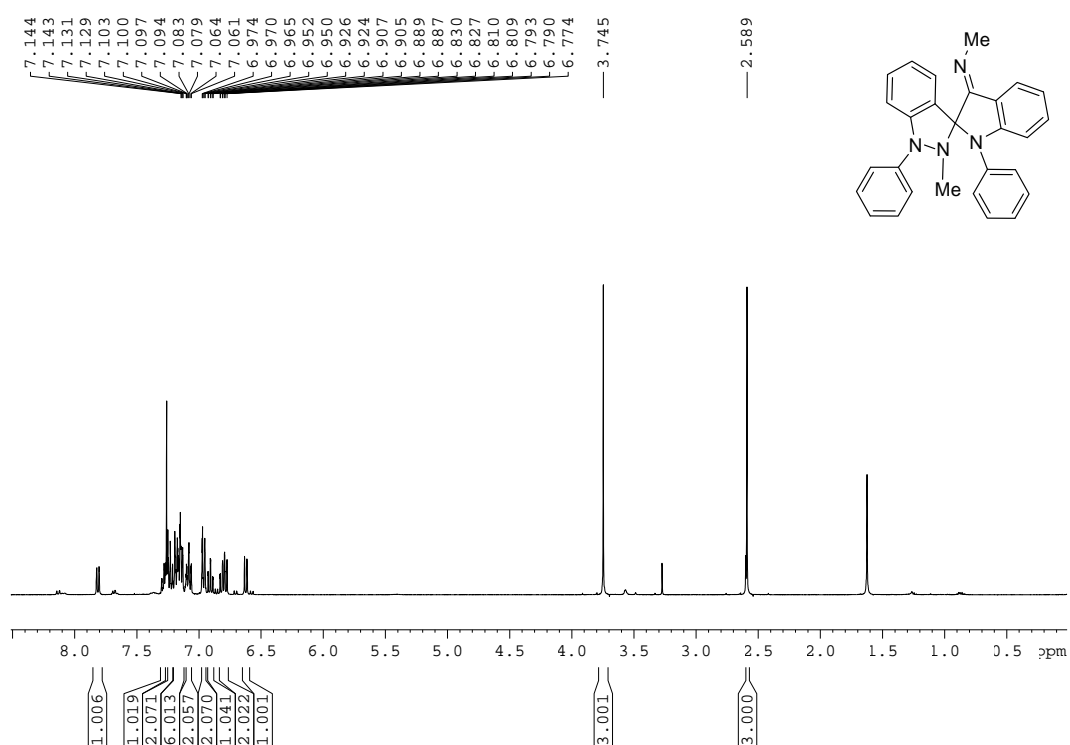


Abb.2.4.1.3: ¹H-NMR-Spektrum der Spiroverbindung **8a** mit E-Konfiguration.

Die NMR-Analysewerte der zentralen Atome in **7a** und **8a** sind in **Abb.2.4.1.4** gezeigt:

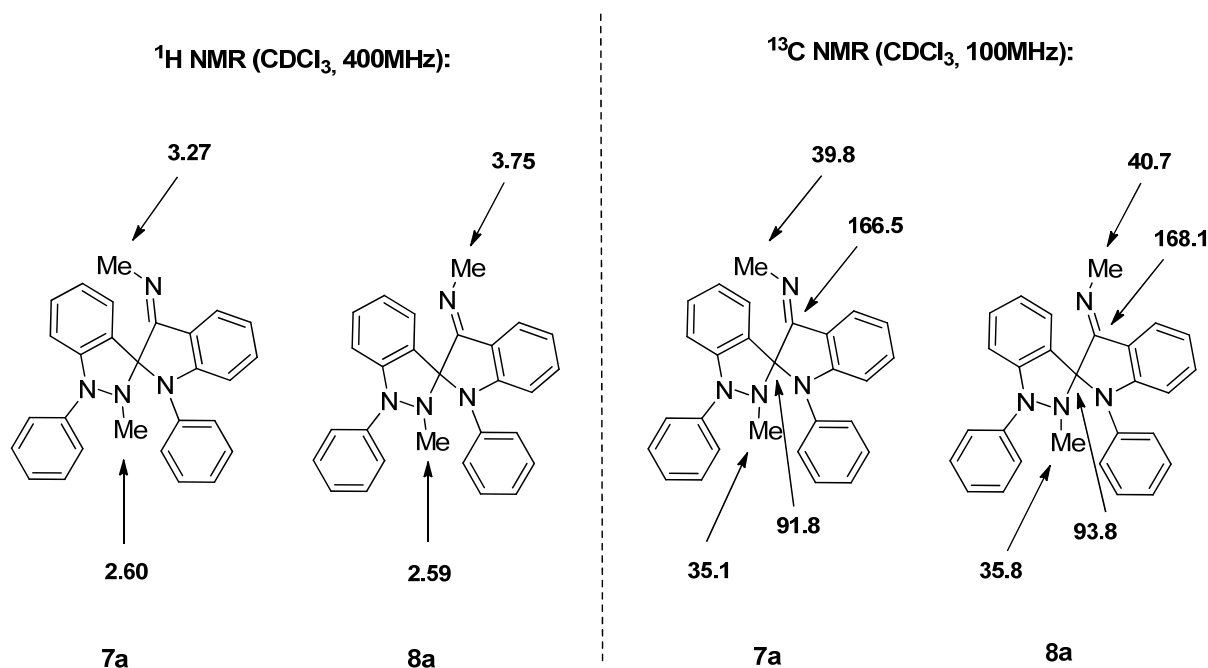


Abb.2.4.1.4: Vergleich der NMR-Daten der E/Z-Isomere **7a** und **8a**.

Bei Raumtemperatur stellt sich nach einiger Zeit ein Gleichgewicht in Chloroformlösung zwischen beiden Isomeren ein, wie in der nachfolgenden Abbildung erkennbar ist:

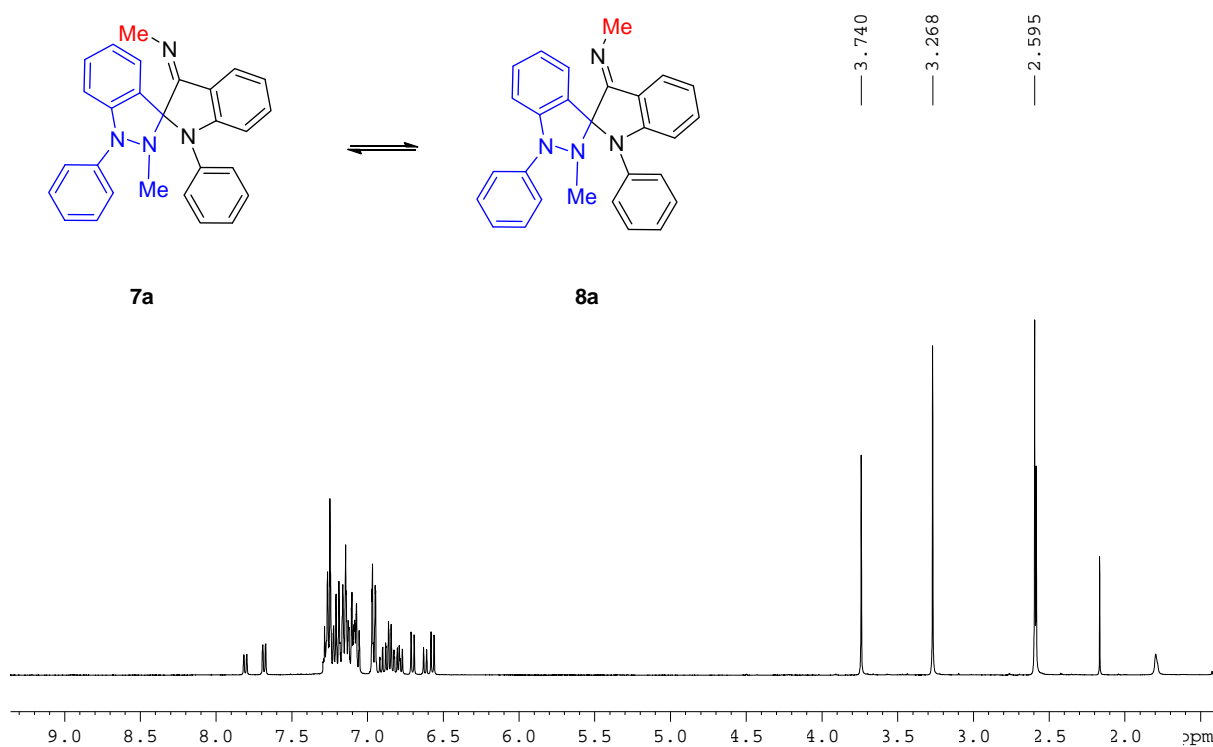


Abb.2.4.1.5: ^1H -NMR-Spektrum des Isomerengemisches aus **7a** und **8a**.

Tab.2.4.1 zeigt die Einstellung des Gleichgewichts in der NMR-Lösung, ausgehend von den reinen Substanzen **7a-d**:

Isomere	Verhältnis	Zeit (Tag)
7a / 8a	10 : 7	12
7b / 8b	5 : 1	2
7c / 8c	1 : 1	18
7d / 8d	10 : 9	9

Tab.2.4.1 Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Konfigurationsisomeren in der NMR-Lösung.

Einkristalle von **8c**, *N*-(1,1'-Bis(3-chlorphenyl)-2-methyl-1,2-dihydrospiro-[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin, wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung in *n*-Hexan isoliert. Diese Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle. Beide 5-gliedrigen Ringe, sowohl der Pyrazolring, wie auch der Pyrrolring, sind nur näherungsweise planar. Die Imingruppe liegt leicht verdreht zur Indolringebene und die Methylgruppe an eben dieser Imingruppe nimmt tatsächlich die *E*-Konfiguration ein, was mit der NMR-Analyse übereinstimmt.

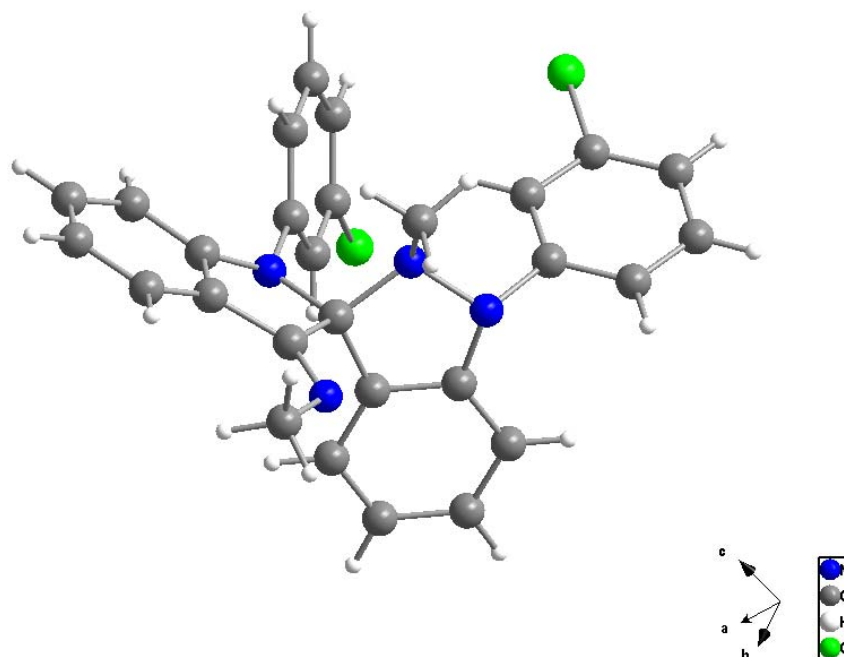


Abb.2.4.1.6: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse vom Indazolcarben-Dimer **8c**.

Den folgenden Mechanismus schlagen wir vor (**Abb.2.4.1.7**): Die Deprotonierung des Indazoliumsalzes führt zum Ylid **I** bzw. Indazolcarben **II**. Die Ringöffnung des Ylids **I** führt zur offenkettigen Zwischenstufe **III**. Ein weiteres freies Carben **II** greift nun nukleophil die offenkettige Zwischenstufe **III** an und es resultiert die Zwischenstufe **IV**, welche auch als

PCCMB (Pseudo Cross Conjugated Mesomeric Betaine) formuliert werden kann. Eine intramolekulare Ringschlussreaktion führt über die Zwischenstufe **IV** zum Produkt.

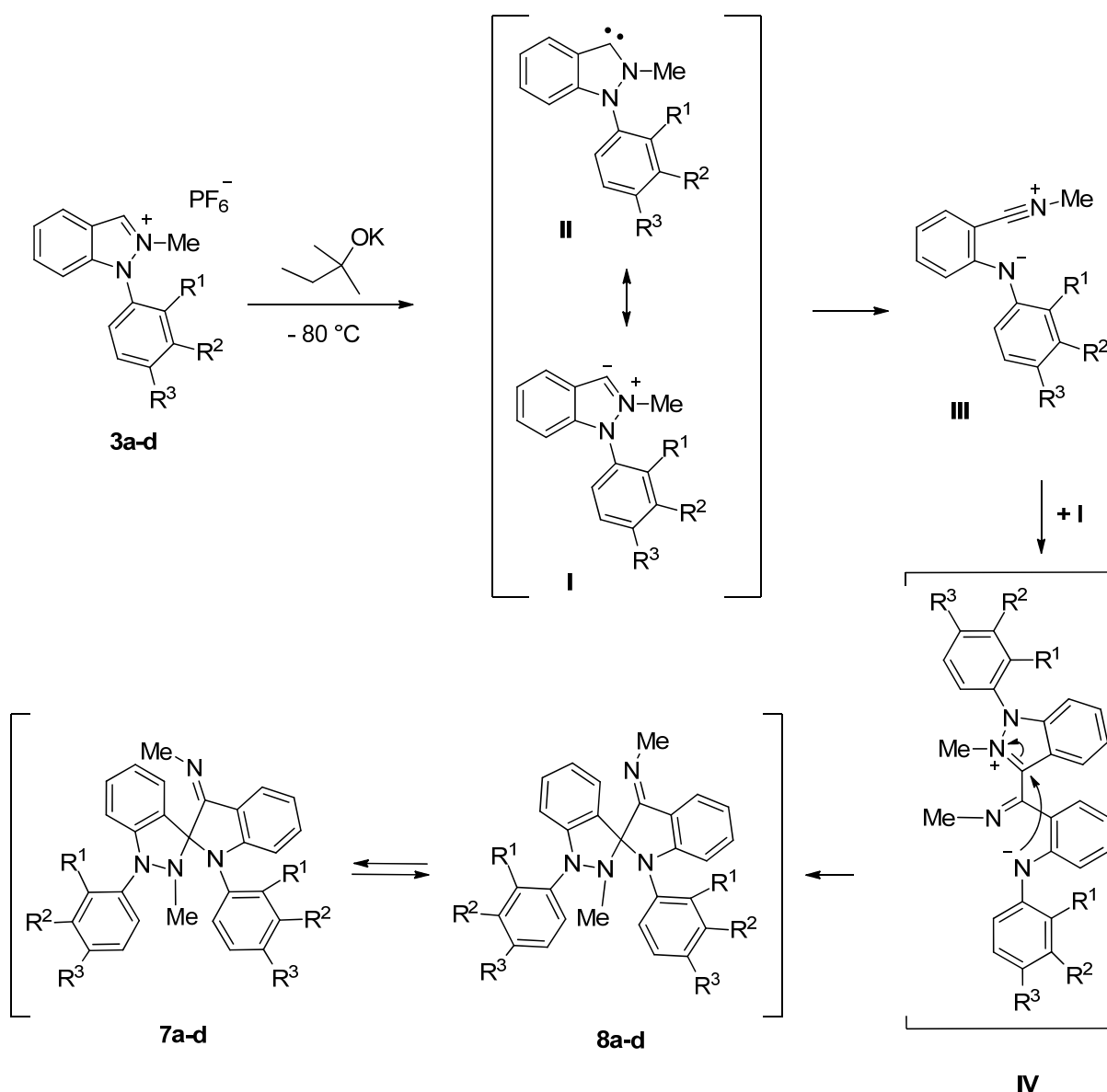


Abb.2.4.1.7: Vorgeschlag für den Mechanismus der Dimerisierung von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidenen.

2.4.2 Umlagerung des Carbindimers zu Chinazolin-Derivaten^[62]

Beim Erhitzen des Carbindimers **7a**, **7b** und **7d** in Xylol wandelte es sich zu einer neuen Verbindung **9a**, **9b** und **9d** mit unveränderter Molmasse um. In den NMR-Spektren verschwindet dabei ein Methylsignal, stattdessen taucht eine Methylengruppe auf, zudem noch ein breites Singulettsignal um 12.0 ppm:

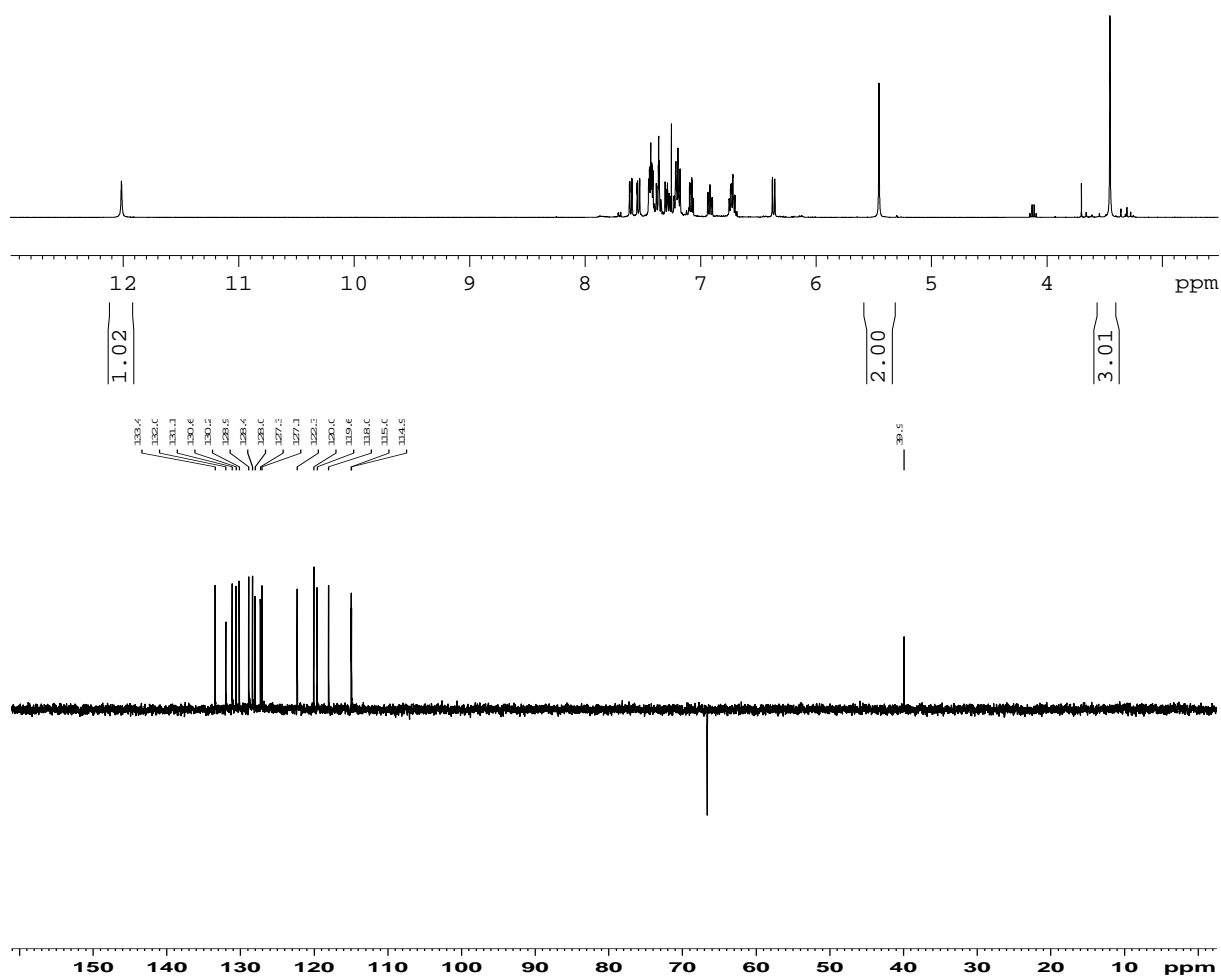


Abb.2.4.2.1: ^1H - und DEPT-Spektrum des Umlagerungsproduktes des Carbendimers **9b**.

Um die Struktur des Umlagerungsproduktes zu erklären, wurden Einkristalle hiervon durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung in Methanol isoliert. Die Röntgenstrukturanalyse zeigte, dass es sich bei dem Umlagerungsprodukt um ein Chinazolin-Derivat handelt:

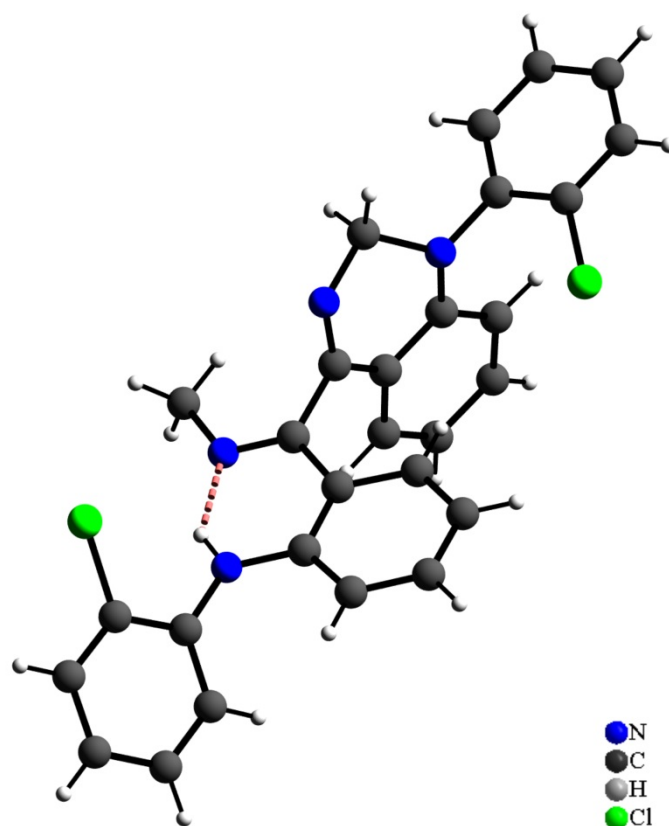


Abb.2.4.2.2: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Umlagerungsprodukt **9b**.

Verbindung **9b** kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle. Im Einkristall konnte eine Wasserstoffbrücke zwischen der NH-Gruppe und der Imin-Gruppe ermittelt werden. Dies führt somit zu einem näherungsweise planaren sechsgliedrigen Ring, der mit einem Drehwinkel von $-92.65(17)^\circ$ verdreht zum Chinazolinring ist.

Mit dieser Syntheseroute wurden die Chinazolinderivate **9a**, **9b** und **9d** synthetisiert:

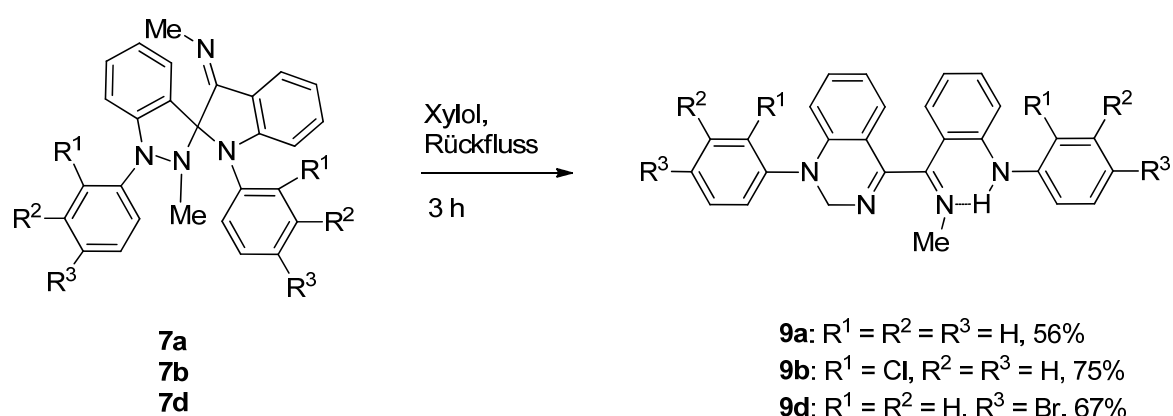


Abb.2.4.2.3: Umlagerung der Carbendimere zu Chinazolin-Derivaten.

Der Mechanismus der Umlagerung wird wie folgt vorgeschlagen (**Abb.2.4.2.4**):

Bei hohen Temperaturen öffnet sich die CN-Bindung im Indolring des Carbendimers **7a**, es bildet sich ein Betain **I** als Zwischenstufe. Nun wandert ein Proton von der Methylgruppe am Indazolring zum negativ geladenen Stickstoffatom, aus der Verschiebung resultiert ein Anilin-

Derivat als Zwischenstufe **II**. Durch weitere Ringöffnungsreaktion des Indazolringes in **II** entsteht ein Keten-Imin als Zwischenstufe **III**. Die intramolekulare Ringschlussreaktion in **III** führt nun zum Endprodukt **9a**.

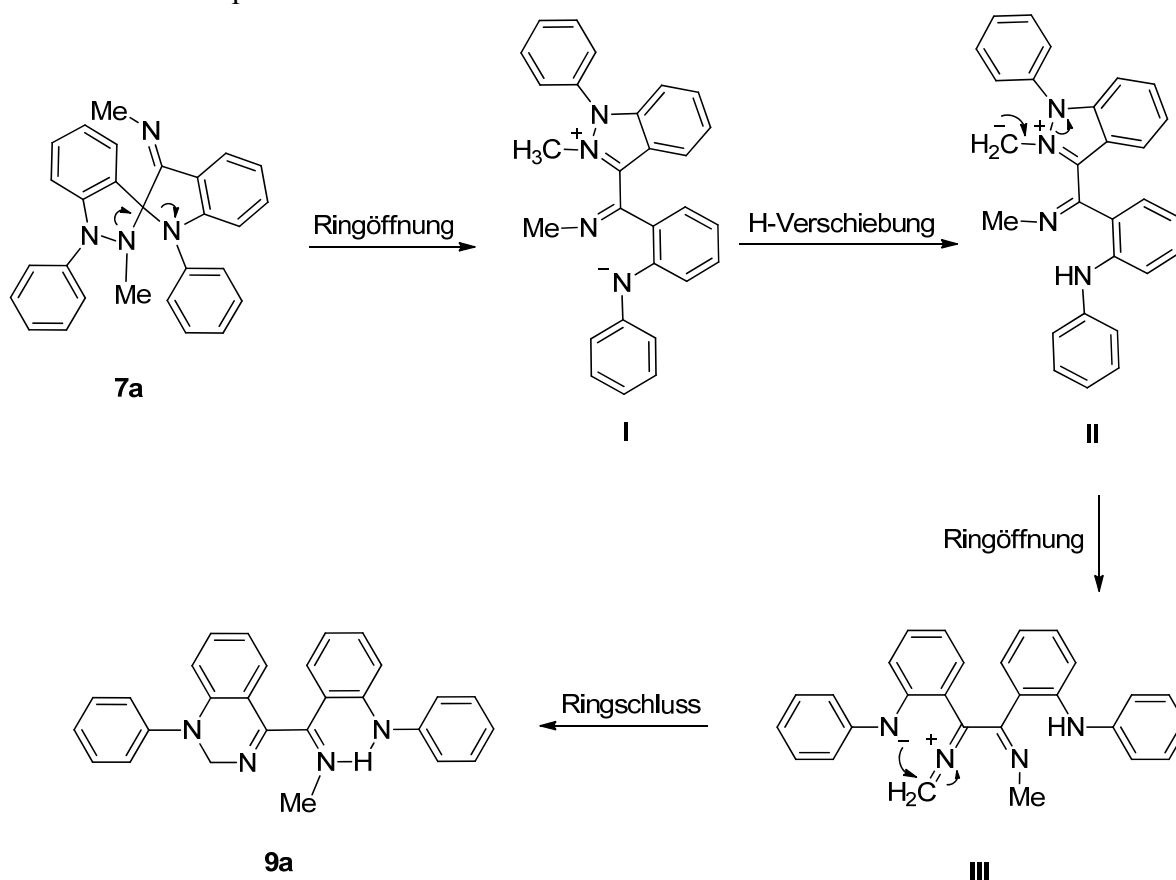


Abb.2.4.2.4: Mechanismus der Umlagerung des Carbendimers zum entsprechenden Chinazolin-Derivat.

2.4.3 Umlagerung des 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidens zu Acridinen^{[55][60]}

In Abwesenheit eines passenden Reaktionspartners lagert sich das Indazolcarben, welches durch Deprotonierung aus den entsprechenden Indazoliumsalzen mit diversen Basen (K_3PO_4 , K_2CO_3 oder $t\text{-BuOK}$) in siedendem Toluol oder Dioxan *in situ* erzeugt wurde, unmittelbar zu 9-Aminoacridinen um.

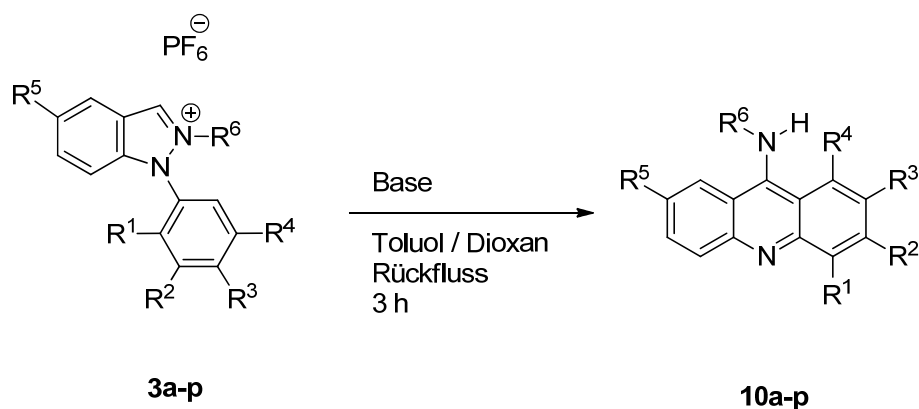


Abb.2.4.3.1: Umlagerung des 1-Aryl-1H-indazol-3-ylidens zu Acridinen.

Der Mechanismus wird wie folgt in **Abb. 2.4.3.2** vorgeschlagen:

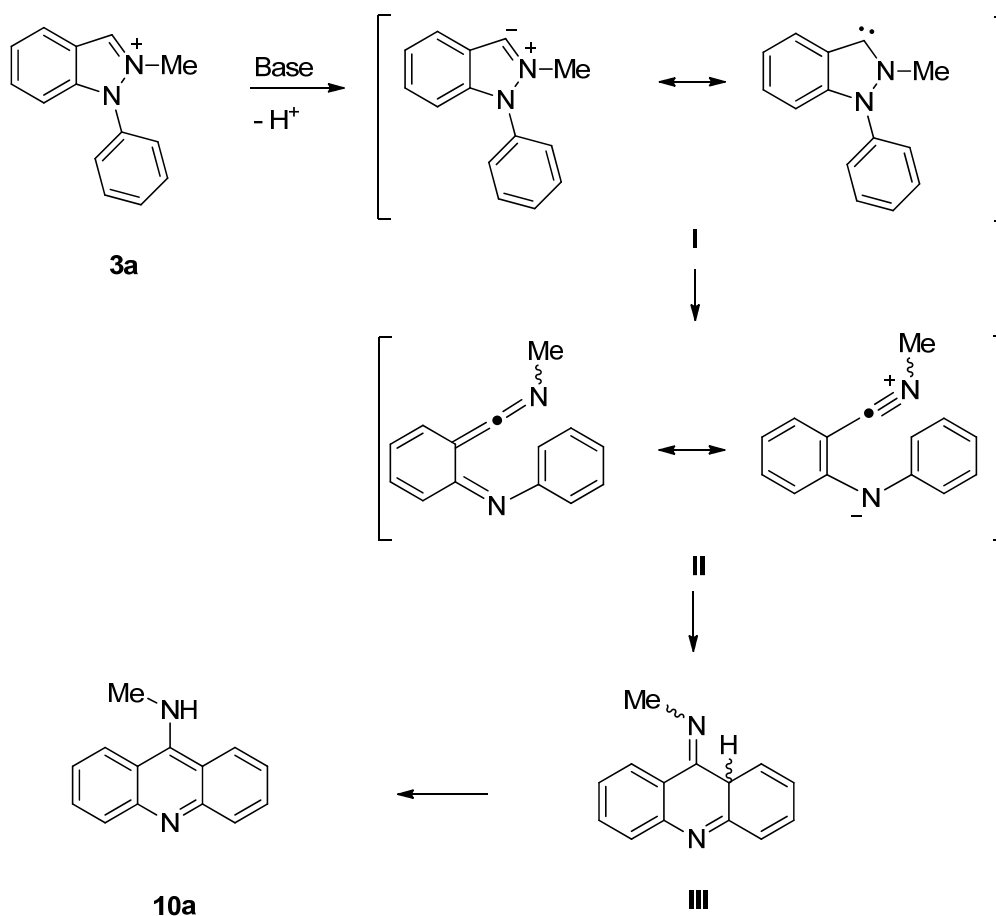


Abb.2.4.3.2: Vorschlag zum Mechanismus der Umlagerung des 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidens zu Acridinen.

Die Deprotonierung des Indazoliumsalzes **3a** führt zum Indazolcarben **I**, eine Ringöffnungsreaktion macht im Anschluß aus dem Carben **I** die Keten-Imin-Verbindung **II** als Zwischenstufe, eine pericyclische Ringschlussreaktion von **II** führt zur Zwischenstufe **III** mit einem Imin-Fragment. Tautomerisierung und Rearomatisierung des Iminintermediates **III** liefert schließlich das Endprodukt **10a**.

Um den oben genannten Mechanismus zu prüfen, wurden DFT-Rechnungen durchgeführt. Der berechnete Reaktionsverlauf stimmt mit dem postulierten Mechanismus überein:

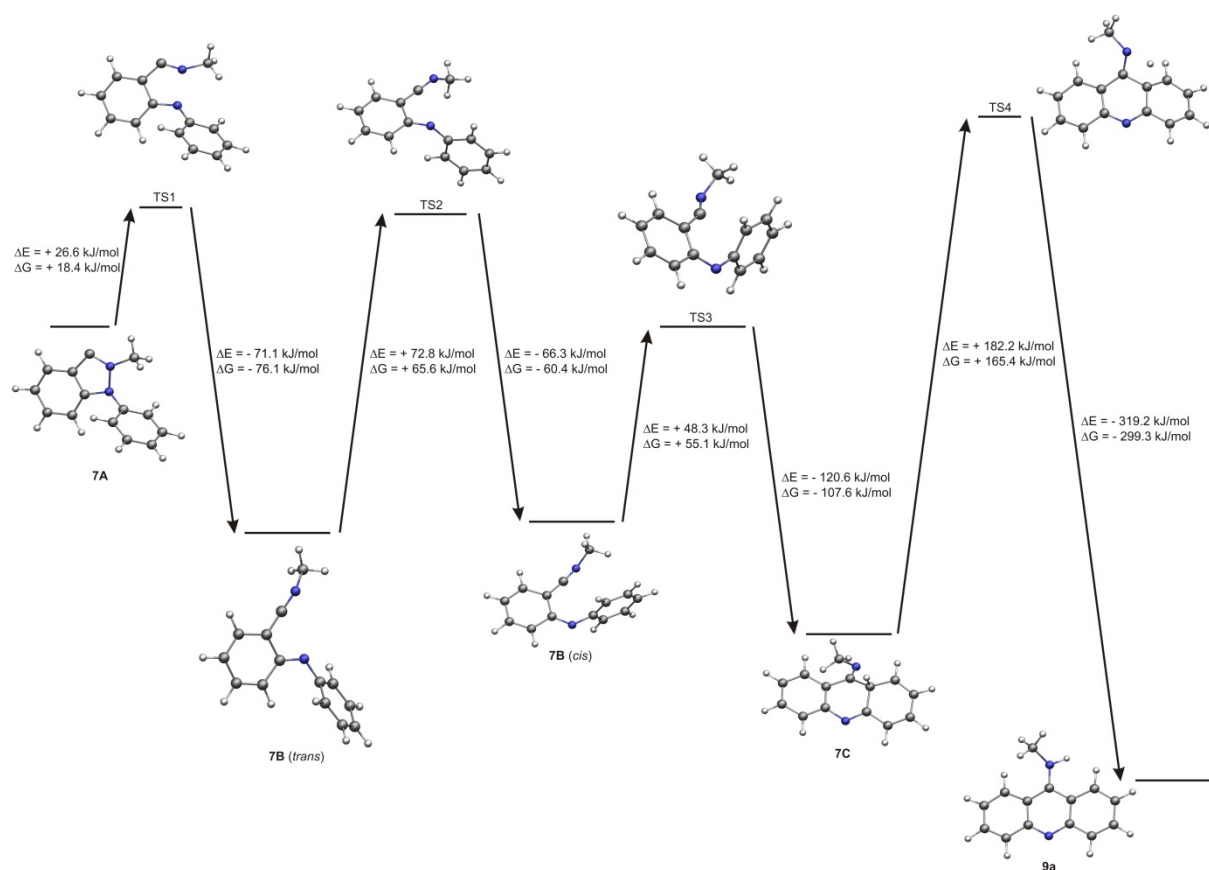


Abb.2.4.3.3: DFT-Rechnung zur Umlagerung des 2-Methyl-1-phenyl-1H-indazol-3-ylidens zum 9-Methylaminoacridin.

Substitutionsmuster und Ausbeuten der hergestellten 9-Aminoacridine werden in **Tab.2.4.3.1** dargestellt. Bei **10d** und **10f** wurde es keine brauchbare Ausbeute erzielt, was auf die sehr schlechte Löslichkeit der entsprechenden Indazoliumsalze im Dioxan zurückführen sein könnte.

	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	Ausbeute (%)
10a	H	H	H	H	H	Me	87
10b	Cl	H	H	H	H	Me	83
10ca	H	Cl	H	H	H	Me	40
10cb	H	H	H	Cl	H	Me	30
10d	H	H	Br	H	H	Me	0
10e	H	H	Me	H	H	Me	50
10f	H	H	OMe	H	H	Me	< 10
10g	H	H	I	H	H	Me	41
10h	H	H	H	H	Br	Me	32
10i	H	H	I	H	Br	Me	35
10j	H	Me	H	Me	H	Me	58
10k	H	H	CF ₃	H	H	Me	51
10l	H	H	Ph	H	H	Me	83
10m	H	H	3-Tolyl	H	H	Me	37
10n	H	H	H	H	H	Et	60
10o	H	H	Me	H	H	Et	53
10p	H	H	I	H	H	Et	60

Tab.2.4.3.1: Umlagerung des 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-ylidens zu den entsprechenden 9-Aminoacridinen.

2.5 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-3-yliden als Synthesebaustein

2.5.1 Benzimidat-, Benzamid- und Chinazolin-Derivate^[82]

2.5.1.1 Synthesen von Benzimidaten aus Indazolcarbenen

Das Indazolcarben, welches durch die Deprotonierung von Indazoliumsalzen mit Kalium-*tert.*-butanolat in Toluol bei 60 °C erzeugt wurde, reagierte *in situ* mit Phenol zu dem entsprechenden Benzimidat. Die Imidate **11a-f** wurden so synthetisiert.

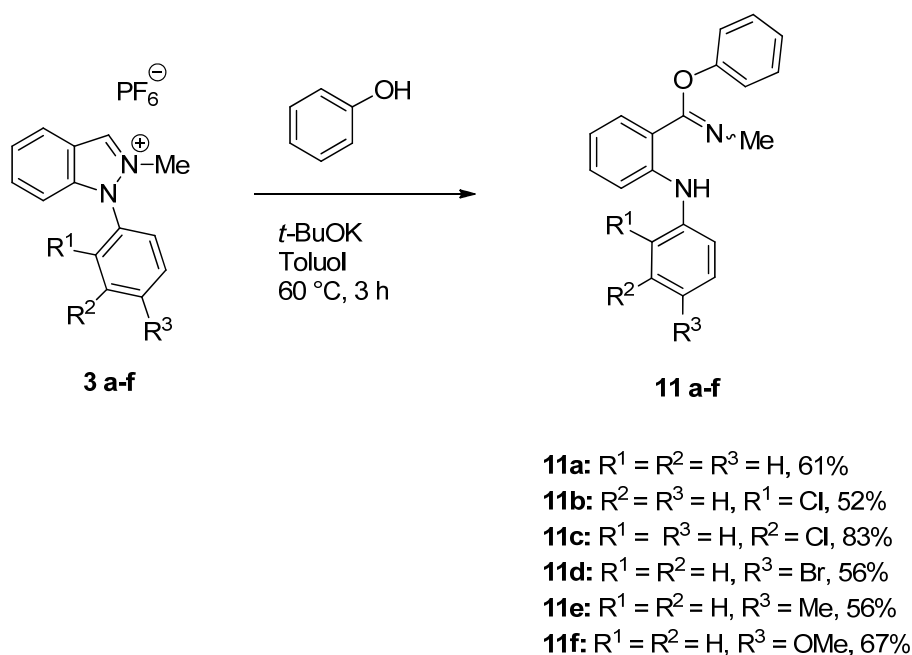


Abb.2.5.1.1.1: Synthese der Benzimidat-Derivate aus Indazolcarbenen.

Zwei Mechanismen werden hierfür vorgeschlagen, wobei einer wie folgt formuliert wird (**Abb.2.5.1.1.2**): Zunächst erfolgt die Deprotonierung des Indazoliumsalzes, was zum Indazolcarben **I** führt. Die anschließende Ringöffnungsreaktion überführt das Carben **I** in das Betain **II**. Diese Zwischenstufe abstrahiert ein Proton des Phenols, was zum Iminiumkation **III** führt. Im Anschluß erfolgt der nukleophile Angriff des Phenolations auf das Iminiumkation **III**, wodurch das Benzimidat **11a** gebildet wird.

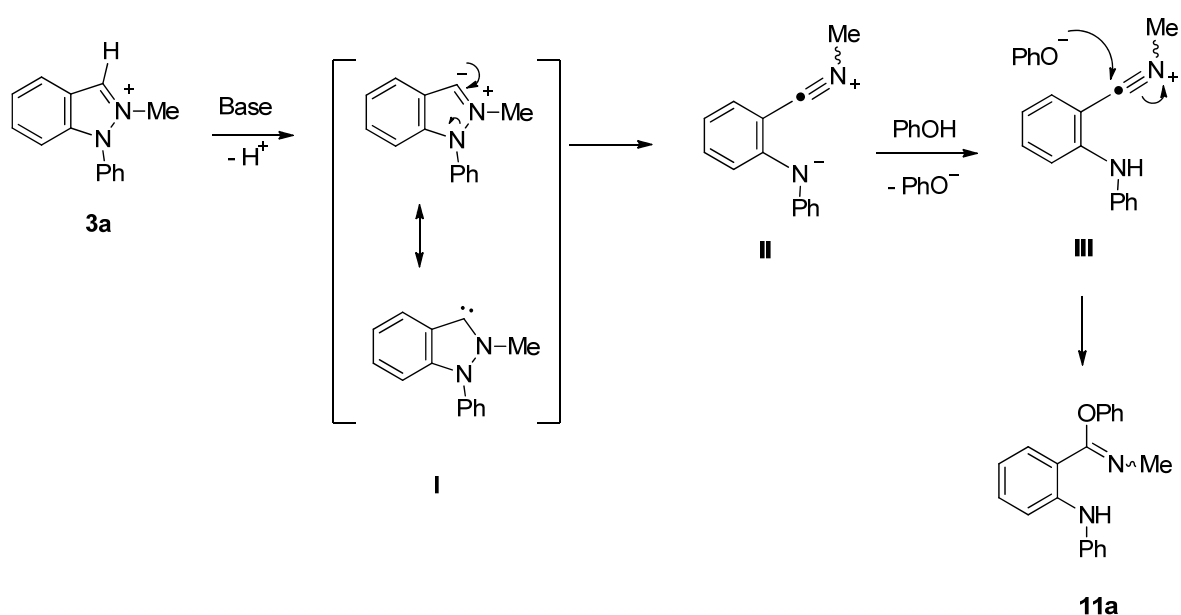


Abb.2.5.1.1.2: Mechanismusvorschlag zur Synthese der Benzimidat-Derivate mit einem Indazolcarben als Zwischenstufe.

Ein anderer Vorschlag beginnt mit der Deprotonierung des Phenols (**Abb.2.5.1.1.3**): Das Phenolat-Ion greift das Indazoliumkation nukleophil an, es bildet sich ein 1:1 Addukt **I** als Zwischenstufe. Eine Protonwanderung vom C3- zum N1-Atom führt die Zwischenstufe **I** zum Zielmolekül.

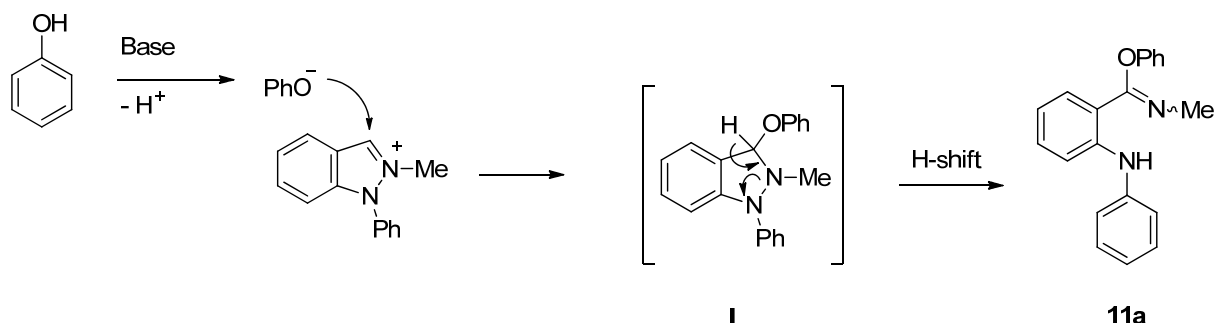


Abb.2.5.1.1.3: Mechanismusvorschlag zur Synthese der Benzimidat-Derivate ohne ein Indazolcarben als Zwischenstufe.

Um ein besseres Verständnis für den Mechanismus zu gewinnen, wurde eine Sequenzierung der Reaktionsschritte durchgeführt (**Abb.2.5.1.1.4**). Zunächst erfolgt eine Deprotonierung des Phenols mit einer äquivalenten Kalium-*tert.*-butanolat in Toluol bei 60 °C zum Kaliumphenolat. Hiernach wurde ein Äquivalent Indazoliumsalz **3a** hinzugefügt, was zu keiner Reaktion führte. Nun wurde zunächst das Indazoliumsalz **3a** deprotoniert und hiernach das Phenol hinzugefügt. Das Zielprodukt **11a** wurde mit 32% Ausbeute isoliert. Diese Tatsache unterstützt den Mechanismus mit einem Indazolcarben als Zwischenstufe (**Abb.2.5.1.1.2**).

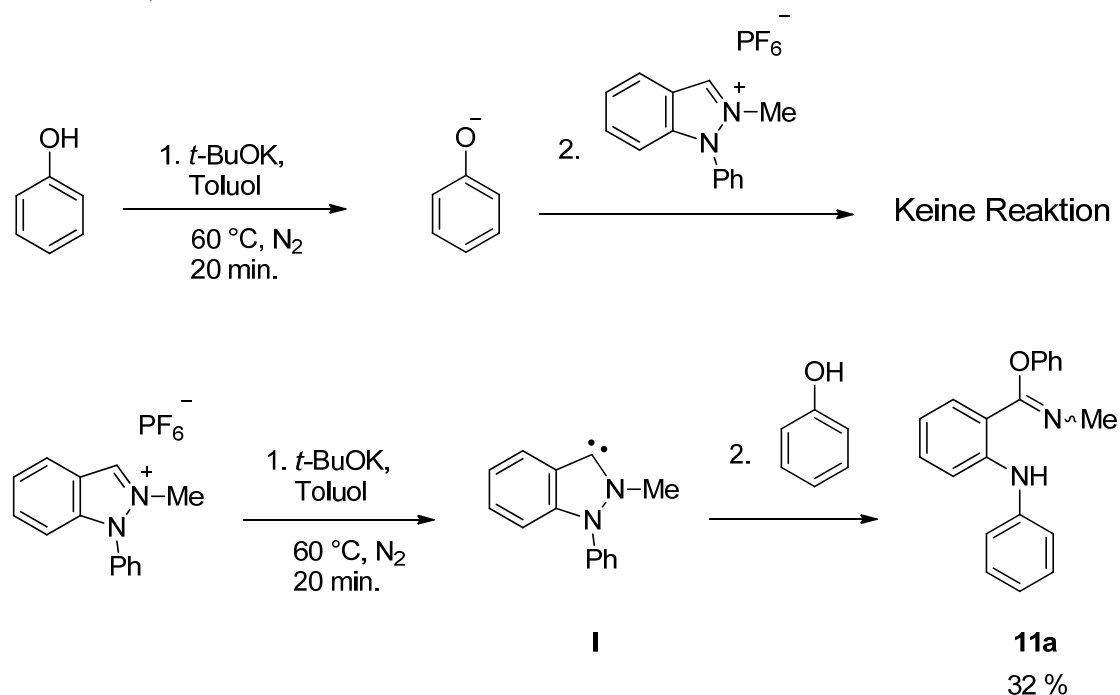


Abb.2.5.1.1.4: Sequenzierung der Reaktionsschritte zur Synthese der Benzimidat-Derivate.

Im Jahr 2014 formulierte eine chinesische Forschungsgruppe bei einer neuen Synthesemethode des Benzimidats aus einem *o*-Arin und Carbodiimid dieselben

Zwischenstufen (**II** und **III** in Abb 2.5.1.1.2), obwohl die Edukte und der Mechanismus sich von dem oben beschriebenen stark unterscheiden.^[70]

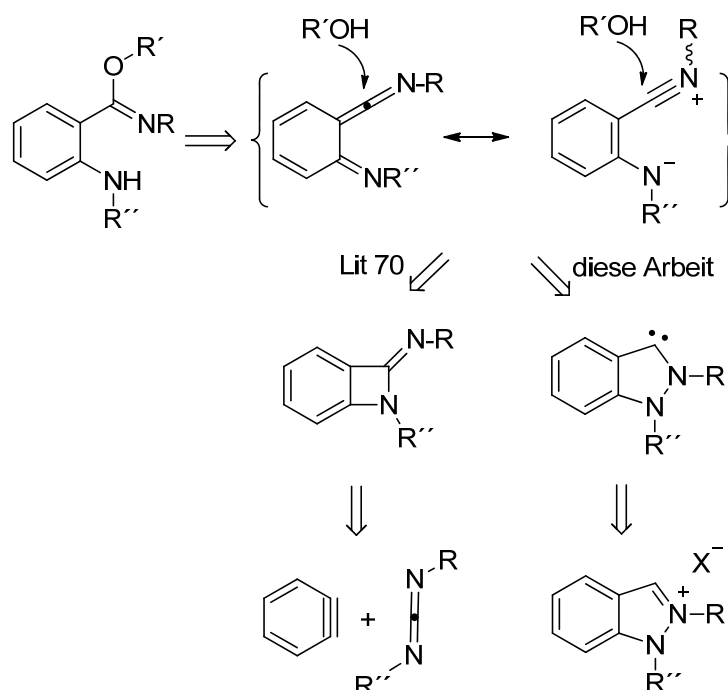


Abb.2.5.1.1.5: Unterschiedliche Syntheserouten des Benzimidats bei **Shi** und bei **Schmidt**.

Bei hohen Temperaturen lagert sich Benzimidat oft zum Benzamid um. Diese Reaktion wurde als **Chapman-Umlagerung** bekannt.^[71] Zur Validierung der Struktur der oben beschriebenen Benzimidate wurden NMR-Daten geprüft und verglichen.

Benzamide als Produkte der **Chapman-Umlagerung** zeigen im Allgemeinen ein ¹³C-Signal des Carbonyl-Kohlenstoffatoms bei etwa 170 ppm.^{[17][95]} Im Vergleich hierzu ist das Imin-Kohlenstoffatom in den Benzimidaten **11a-f** bei etwa 156 ppm (CDCl₃, 100 MHz) zu beobachten.

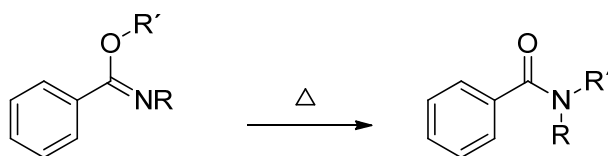


Abb.2.5.1.1.6: Chapman-Umlagerung.

Einkristalle von **11d**, Phenyl-2-((4-bromphenyl)amino)-*N*-methylbenzimidat, wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus gesättigter Lösung in CHCl₃ / MeOH isoliert. Diese Verbindung kristallisiert in einer monoklinen Elementarzelle in der Raumgruppe C2/c (Nr. 15). Im Einkristall nimmt die Methylgruppe eine *Z*-Stellung zum Sauerstoffatom in der Imineinheit [C1-N2-C3-O17, kristallographische Nummerierung] ein. Die Imingruppe ist quasi-planar, der Drehwinkel beträgt nur 1.7(4)°. Eine Wasserstoffbrücke zwischen der Anilingruppe und dem Imin-Stickstoffatom wurde beobachtet. Der Bindungswinkel beträgt

134(3)° und die Bindungslänge 207(3) pm [N10-H...N2, kristallographische Nummerierung]. Der Phenylring steht verdreht zur Imin-Ebene mit einem Drehwinkel von -81.6(3)° [N2-C3-O17-C18, kristallographische Nummerierung]. In ähnlicher Weise ist der 4-Bromphenylring ebenfalls verdreht zum Nachbarring mit einem Winkel von -144.8(3)° [C9-N10-C11-C12, kristallographische Nummerierung] gedreht.

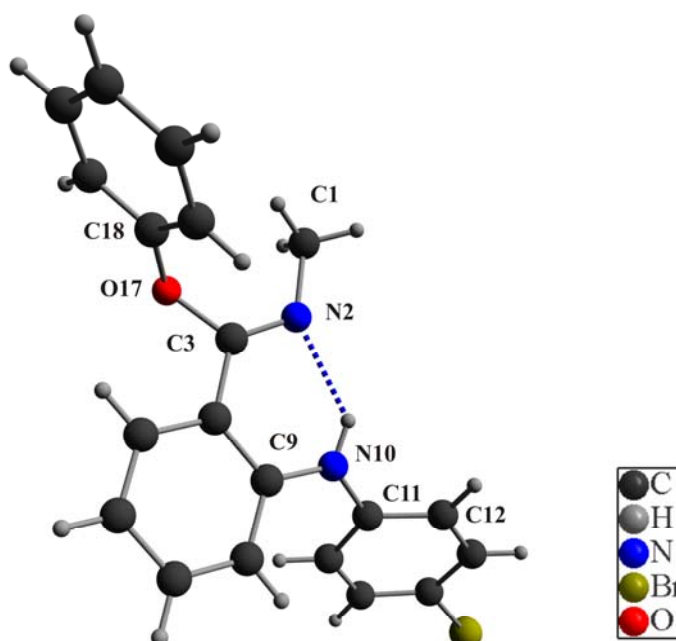


Abb.2.5.1.1.7: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Phenyl-2-((4-bromphenyl)amino)-N-methylbenzimidat 11d.

2.5.1.2 Synthesen von funktionalisierten Benzimidaten

Nach demselben Mechanismus wie es im Kapitel 2.5.1.1 beschrieben wurde, wurde eine Serie von Phenol-Derivaten eingesetzt, um funktionalisierte Benzimidate zu synthetisieren. Elektronenziehende Substituenten wie eine Nitrogruppe oder eine Estergruppe setzen die Ausbeute der Reaktion wesentlich herab (Abb.2.5.1.2.1).

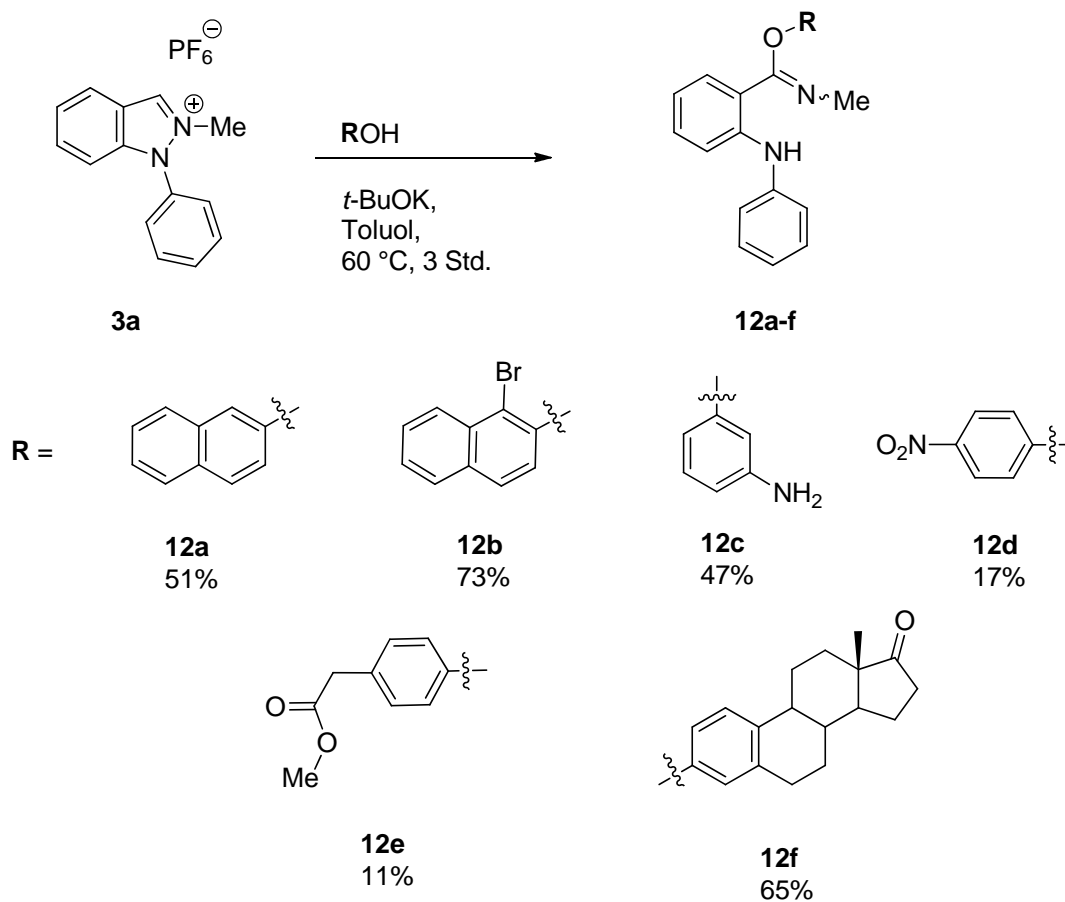


Abb.2.5.1.2.1: Synthesen von funktionalisierten Benzimidat-Derivaten.

Zur Synthese des Benzimidats **12f** des weiblichen Sexualhormons wurde Östron als Phenolkomponente eingesetzt. In dem ^{13}C -NMR-Spektrum von **12f** wurde das Carbonyl-Kohlenstoffatom bei 220.7 ppm und das Imin-Kohlenstoffatom bei 156.1 ppm detektiert (CDCl_3 , 150 MHz).

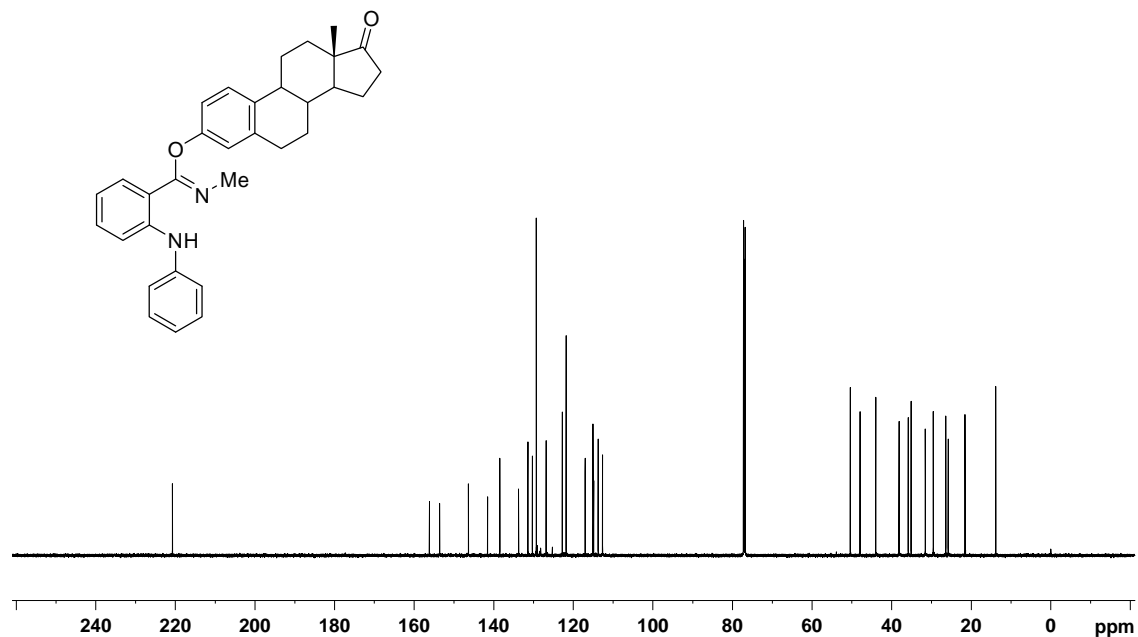


Abb.2.5.1.2.2: ^{13}C -NMR-Spektrum des Benzimidats **12f**.

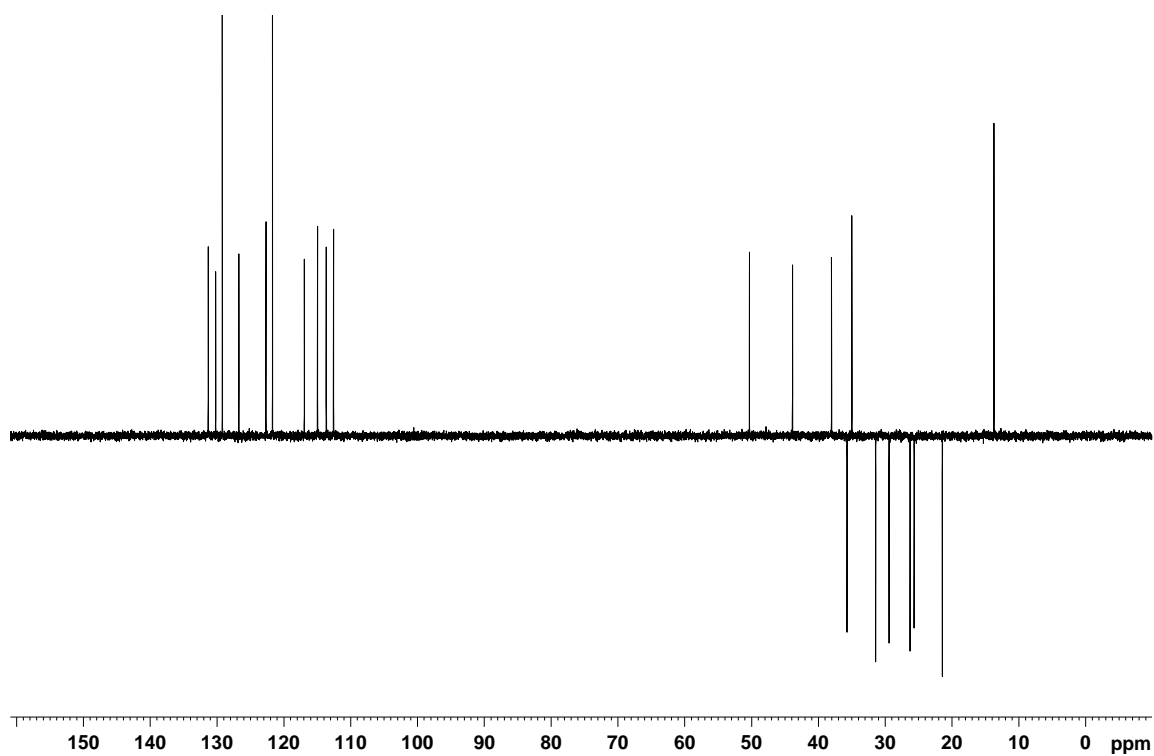
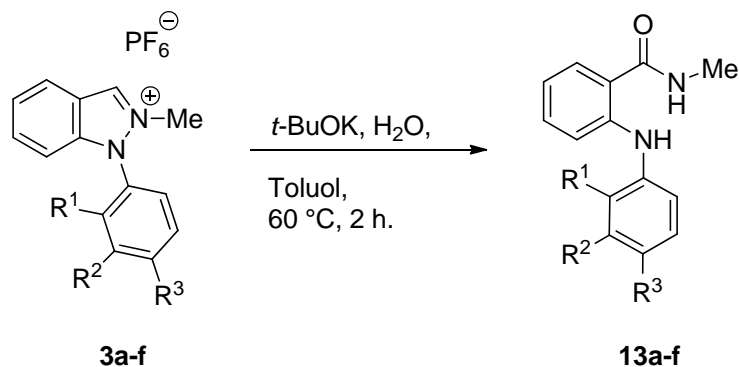


Abb.2.5.1.2.3: DEPT-Spektrum des Benzimidats 12f.

2.5.1.3 Synthesen von den Benzamiden aus Indazolcarben

Indazolcarbene, welche durch Deprotonierung der Indazoliumsalze mit Kalium-*tert.*-butanolat in Toluol bei 60 °C erzeugt werden, reagierten *in situ* mit Wasser zu den entsprechenden Benzamiden mit einer guten Ausbeute:



- 13a:** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, 87%
13b: $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Cl}$, 99%
13c: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, 64%
13d: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Br}$, 46%
13e: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$, 94%
13f: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{OMe}$, 84%

Abb.2.5.1.3.1: Synthesen von Benzamiden aus Indazolcarbenen.

Der Mechanismus wurde analog dem in Kapitel 2.5.1.2 bereits beschriebenen Mechanismus wie folgt formuliert:

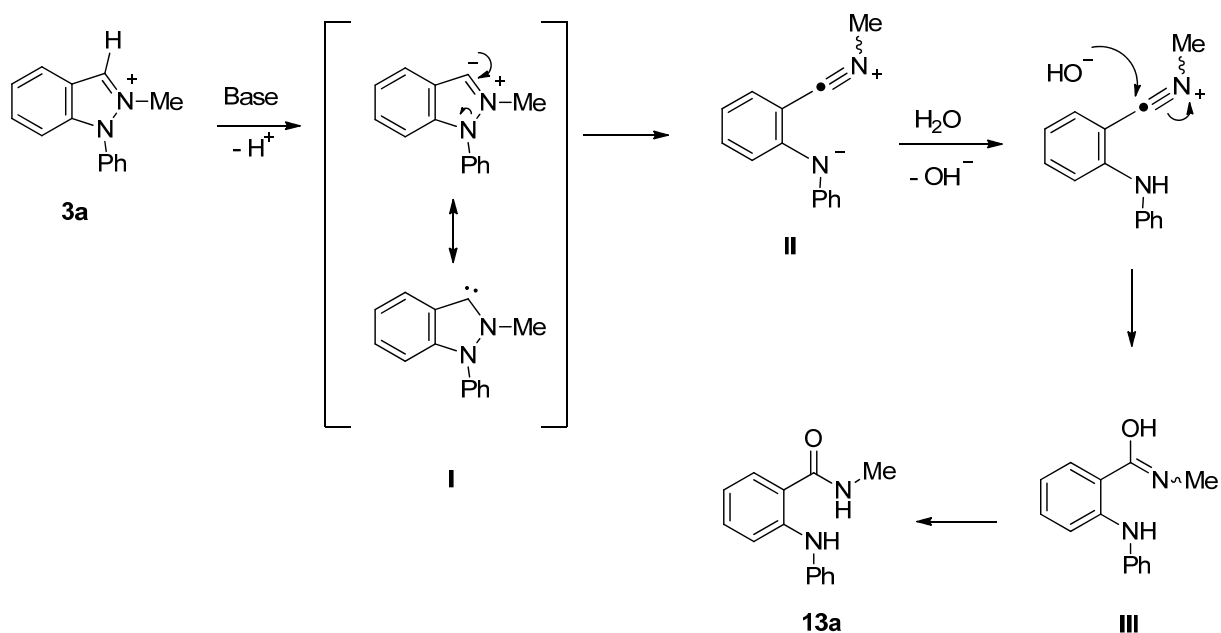
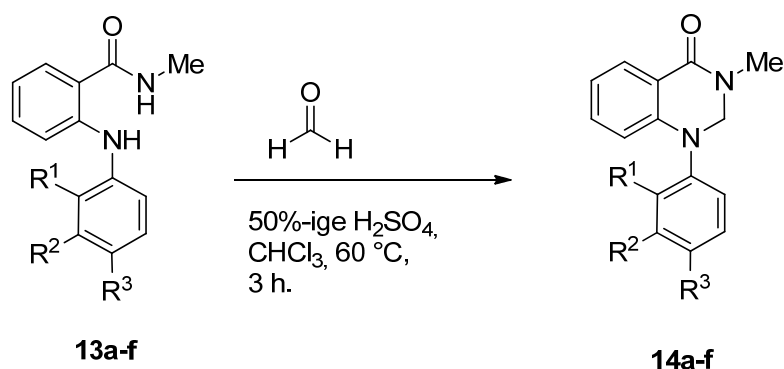


Abb.2.5.1.3.2: Mechanismus zur Synthese von Benzamiden aus Indazolcarbenen.

2.5.1.4 Synthesen von 3-Methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen aus Benzamiden

Die in Kapitel 2.5.1.3 hergestellten Benzamide **13a-f** reagieren mit Formaldehyd zu den entsprechenden 3-Methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen **14a-f**, indem eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion durchgeführt wird.



- 14a:** $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, 87%
14b: $\text{R}^2 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Cl}$, 73%
14c: $\text{R}^1 = \text{R}^3 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Cl}$, 86%
14d: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Br}$, 60%
14e: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Me}$, 74%
14f: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{OMe}$, 92%

Abb.2.5.1.4.1: Synthesen von 3-Methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen.

Der Mechanismus wurde wie folgt formuliert:

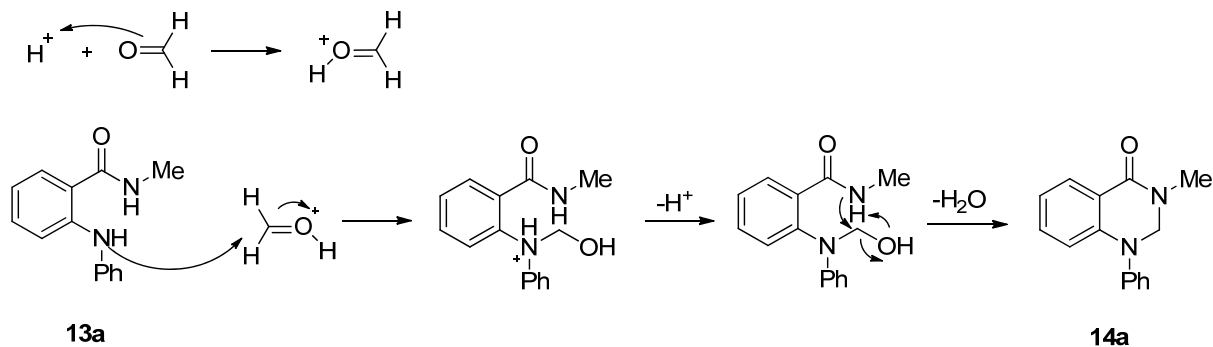


Abb.2.5.1.4.2: Mechanismus zur Synthese von 3-Methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen.

2.5.1.5 Synthesen von 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen

Nach demselben Reaktionsverlauf wie im Kapitel 2.5.1.4 dargestellt, reagieren die Benzamide **13a-f** mit Propionaldehyd zu den entsprechenden 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen **15a-f**, indem eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion durchgeführt wird:

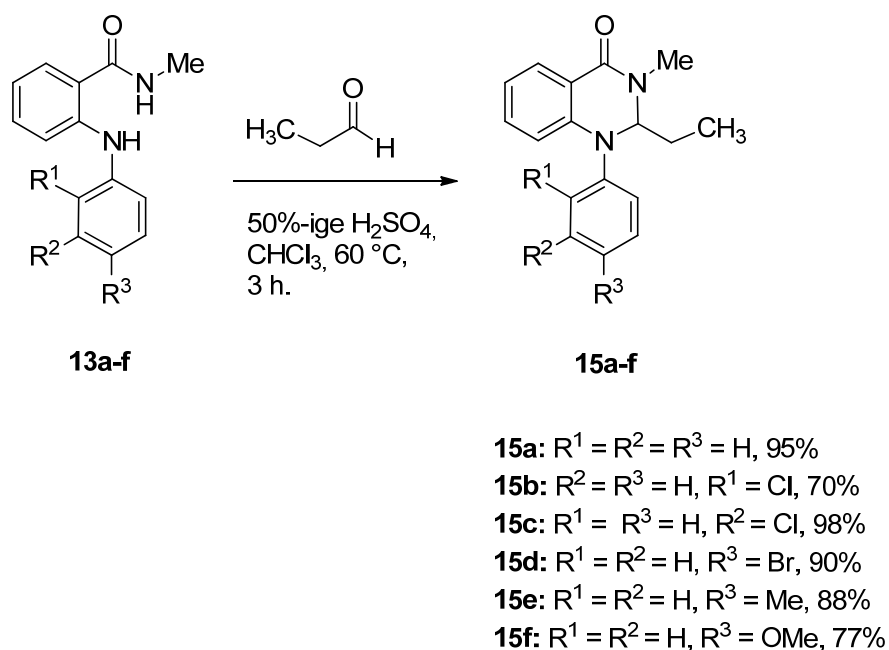


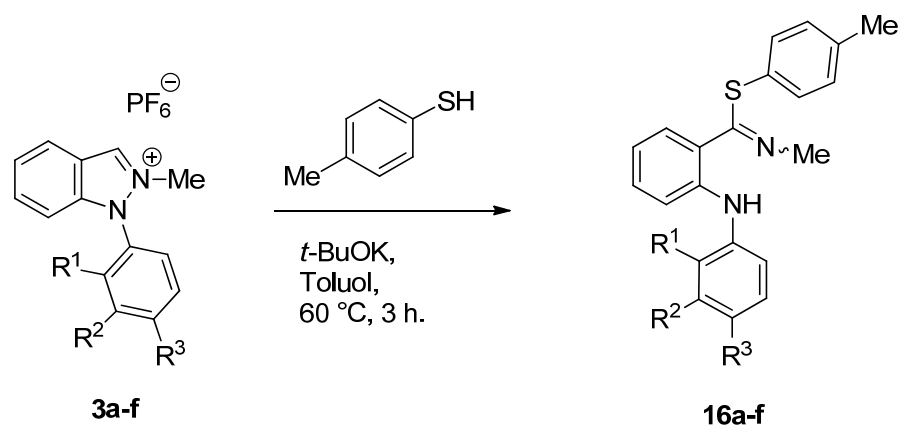
Abb.2.5.1.5: Synthesen von 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-onen.

2.5.2 Benzothioimidat-, Benzothioamid- und Benzothiazin-Derivate

2.5.2.1 Synthesen von Benzothioimidaten aus Indazolcarbenen

Benzothioimide wurden in der Literatur selten beschrieben. Klassisch wurde diese Verbindungsklasse durch Alkylierung von Thioamiden synthetisiert.^[83-86] *E/Z*-Isomerisierung der Verbindungen wurde von **Walter** durch dynamische NMR-Analyse studiert.^[87,88] Benzothioimide mit Arylaminogruppe an der *ortho*-Position wurden nur in Form von *N,N*-Dialkylammoniumsalzen isoliert.^[89]

Die Indazolcarbene, welche durch Deprotonierung der Indazoliumsalze **3a-f** mit Kalium-*tert.*-butanolat in Toluol bei 60 °C erzeugt werden, reagieren *in situ* mit 4-Methylthiophenol zu den entsprechenden Benzothioimidaten **16a-f**.



- 16a:** $R^1 = R^2 = R^3 = H$, 64%
16b: $R^2 = R^3 = H$, $R^1 = Cl$, 85%
16c: $R^1 = R^3 = H$, $R^2 = Cl$, 77%
16d: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Br$, 24%
16e: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = Me$, 72%
16f: $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = OMe$, 61%

Abb.2.5.2.1.1: Synthesen von Benzothioimidaten aus Indazolcarbenen.

Der Mechanismus wurde analog dem in Kapitel 2.5.2.1 bereits beschriebenen Mechanismus wie folgt vorgeschlagen:

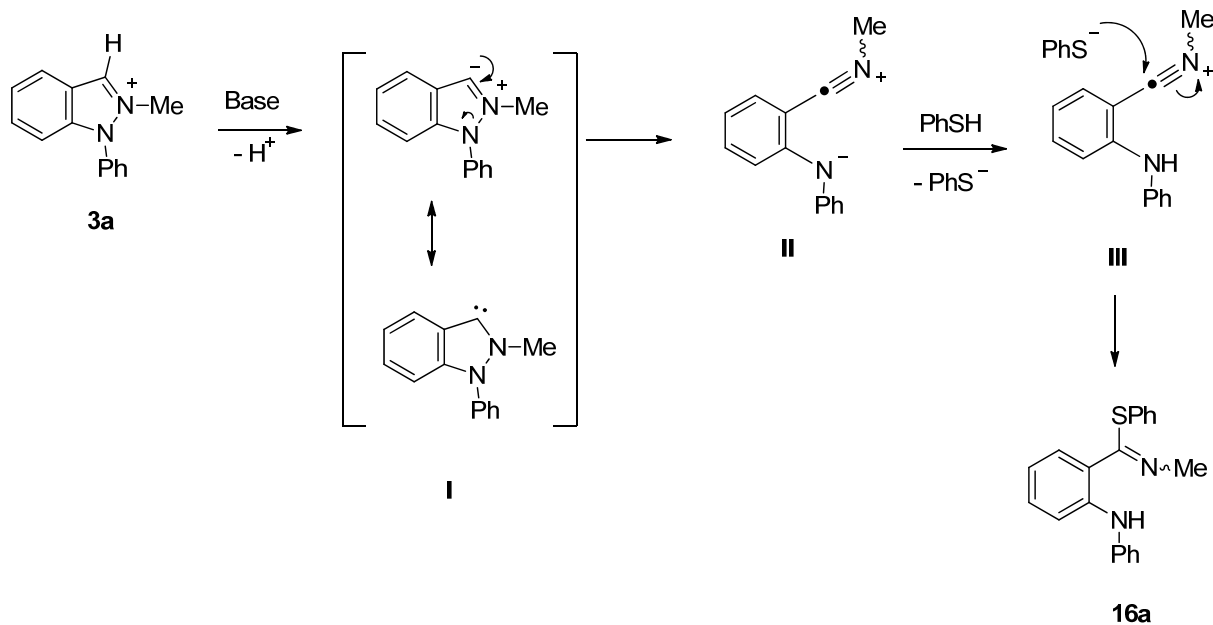


Abb.2.5.2.1.2: Mechanismus zur Synthese von Benzothioimidaten aus Indazolcarbenen.

2.5.2.2 Synthesen von funktionalisierten Benzothioimidaten

Eine Serie von Thiophenol-Derivaten wurde eingesetzt, um funktionalisierte Benzothioimide zu synthetisieren:

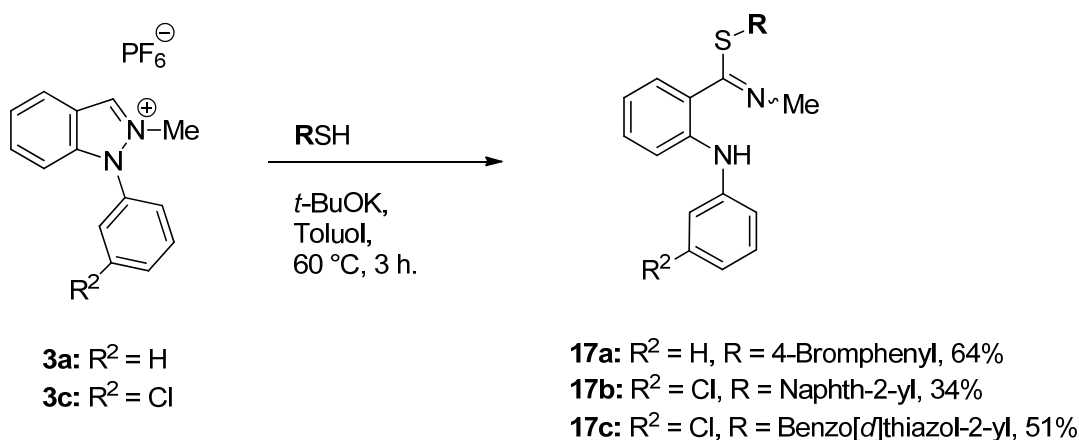


Abb.2.5.2.2: Synthesen von funktionalisierten Benzothioimidaten.

2.5.2.3 Synthesen von Benzothioamiden aus Indazolcarbenen

Benzothioamide mit Aminogruppe an der *ortho*-Position wurden in der Literatur ebenfalls sehr selten beschrieben. Sie wurden z.B. aus entsprechenden Benzamiden mit Phosphor-pentasulfid oder Lawesson's Reagenz über ein Benzo[1,3,2]diazaphosphinethion-derivat als Zwischenprodukt synthetisiert.^[90-92]

Die Indazolcarbene, welche durch Deprotonierung der Indazoliumsalze **3a-f** mit Kalium-*tert.*-butanolat in Toluol bei 60 °C erzeugt wurden, reagierten mit Wasser *in situ* zu den entsprechenden Benzamiden **13a-f** (Kapitel 2.5.1.3). Weitere Umsetzung von den Benzamiden **13a-f** mit Lawesson's Reagenz führte zu den Benzothioamiden **18a-f**:

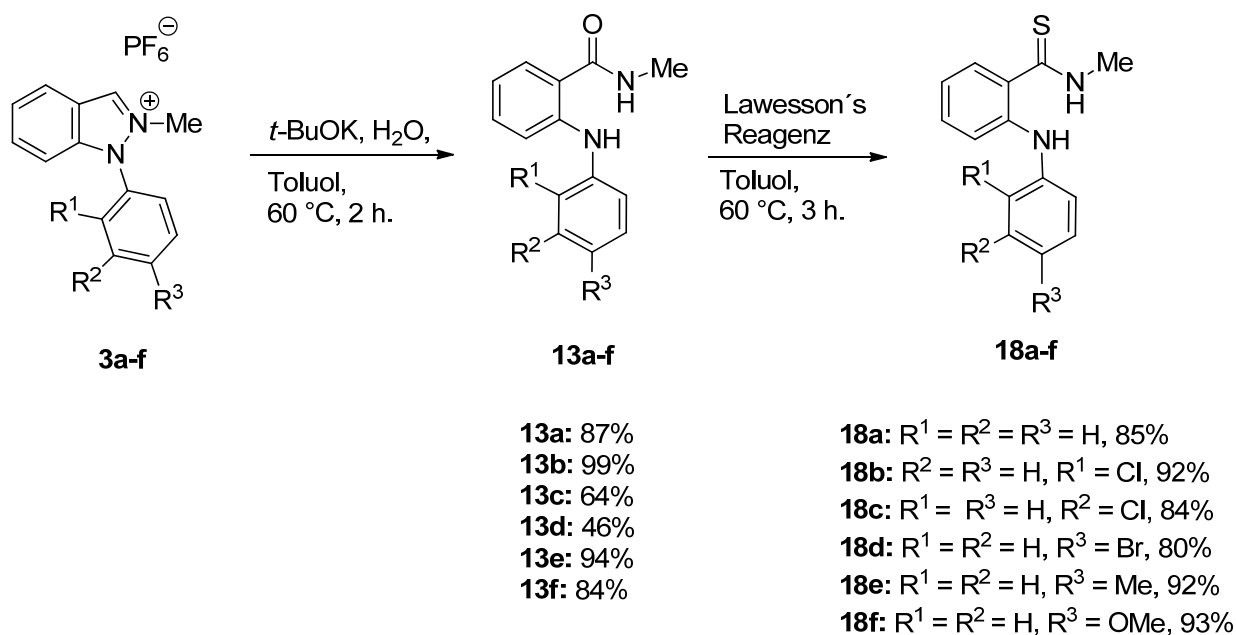


Abb.2.5.2.3.1: Synthese von Benzothioamiden aus Indazolcarbenen.

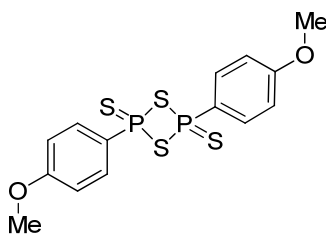
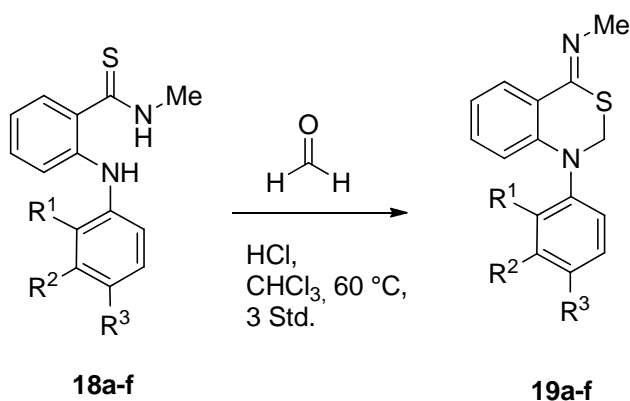


Abb.2.5.2.3.2: Lawesson's Reagenz zur Thionierung.

2.5.2.4 Synthesen von 1-Aryl-1,3-benzothiazin-Derivaten aus Benzothioamiden

Die in Kapitel 2.5.2.3 hergestellten Benzothioamide **18a-f** reagieren mit Formaldehyd zu den entsprechenden (Z)-N-(1-Aryl-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-ylidene)methanaminen **19a-f**, indem eine säurekatalysierte Kondensationsreaktion durchgeführt wird:



- 19a:** $R^1 = R^2 = R^3 = \text{H}$, 91%
19b: $R^2 = R^3 = \text{H}$, $R^1 = \text{Cl}$, 85%
19c: $R^1 = R^3 = \text{H}$, $R^2 = \text{Cl}$, 77%
19d: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Br}$, 92%
19e: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{Me}$, 81%
19f: $R^1 = R^2 = \text{H}$, $R^3 = \text{OMe}$, 92%

Abb.2.5.2.4.1: Synthese von (Z)-N-(1-Aryl-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-yliden)-methanaminen aus Benzothioamiden.

Der Mechanismus wurde analog dem, in Kapitel 2.5.1.4 bereits vorgestellten Mechanismus, formuliert.

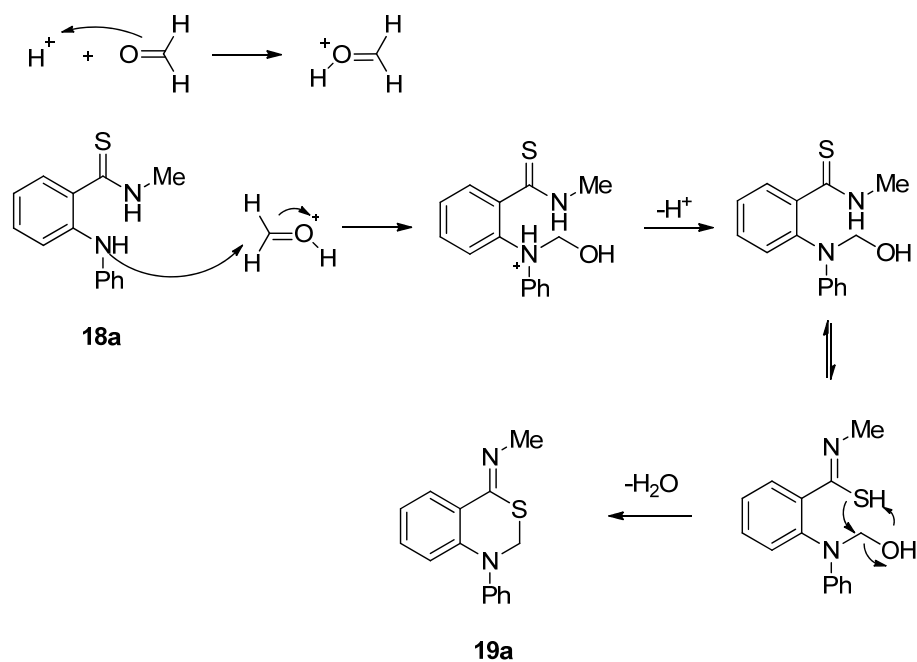


Abb.2.5.2.4.2: Mechanismus zur Synthese von (Z)-N-(1-Aryl-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-ylidene)methanaminen aus Benzothioamiden.

Einkristalle von **19e**, N-(1-(4-Methylphenyl)-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-yliden)-methanamin, wurden durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels aus einer gesättigten Lösung in MeOH isoliert (**Abb.2.5.2.4.3**). Diese Verbindung kristallisiert in einer triklinen Elementarzelle mit der Raumgruppe *P*-1 (Nr. 2). Im Einkristall nimmt die Methylgruppe am Stickstoffatom der Imingruppe eine *Z*-Stellung zum Schwefelatom ein [C10-N9-C8-S1, kristallographische Nummerierung]. Der Thiazinring ist nicht planar, sondern verzerrt. Der Torsionswinkel beträgt hierbei $35.3(3)^\circ$ [C7A-C3A-C2-S1, kristallographische Nummerierung].

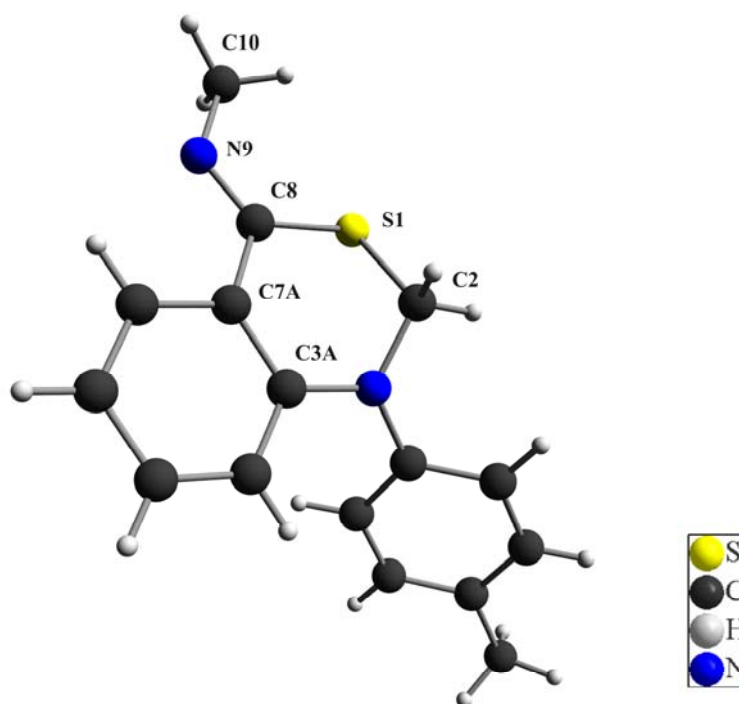


Abb.2.5.2.4.3: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von (Z)-N-(1-(4-Methylphenyl)-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-yliden)methanamin (19e).

2.5.2.5 Synthesen von (Z)-N-(1-Aryl-2-ethyl-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-yliden)-methanaminen und 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-thionen

Nach demselben Reaktionsverlauf wie in Kapitel 2.5.2.4 bereits beschrieben reagieren die Benzothioamide **18a-d** mit Propionaldehyd zu den entsprechenden (Z)-N-(1-Aryl-2-ethyl-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-yliden)-methanaminen **20a-d**. Unter denselben Reaktionsbedingung gehen **18e** und **18f** jedoch einen anderen Kondensationsvorgang ein, wobei die 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydro-chinazolin-4(1H)-thione **20e** und **20f** als Produkte entstehen.

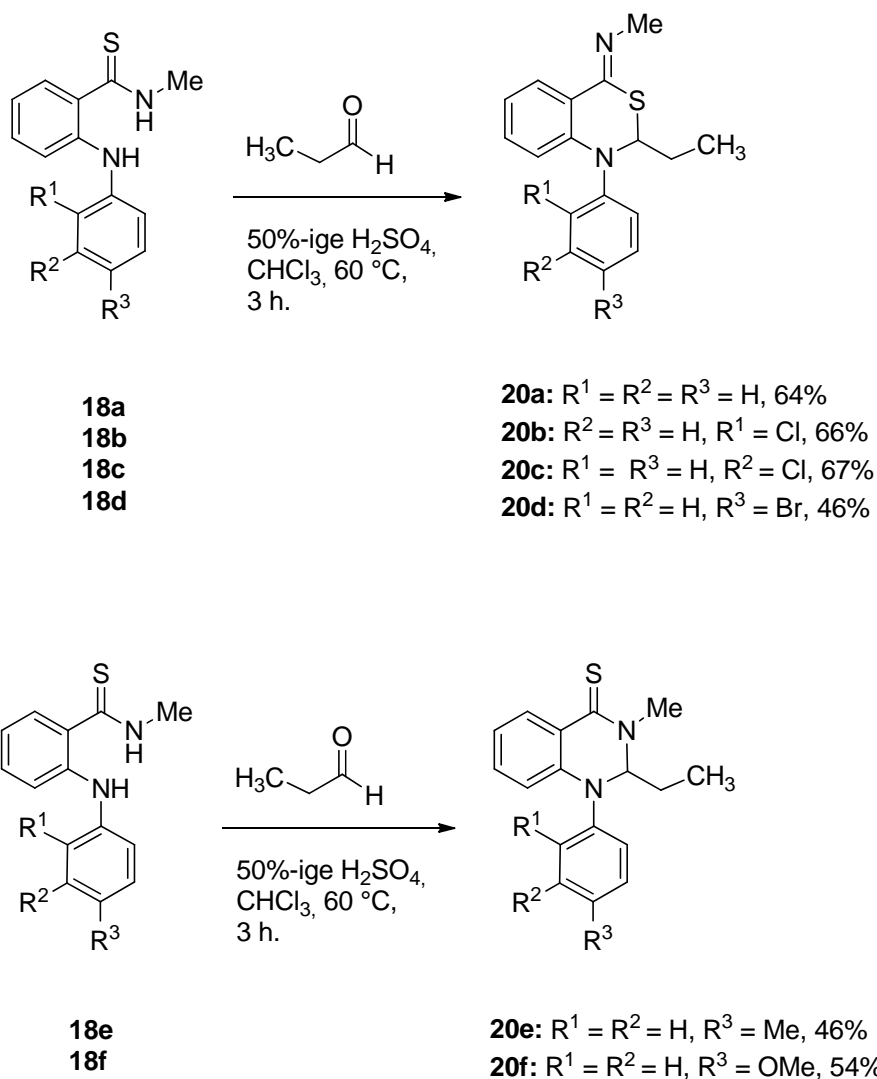


Abb.2.5.2.5.1: Reaktionen zwischen Benzothioamiden und Propionaldehyd unter Säure-Katalyse.

Diese Strukturvariation lässt sich durch eine NMR-Analyse beweisen. Die ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **20a-d** zeigen die Imin-Kohlenstoffatomsignale bei 156.0 ppm. Im Vergleich hierzu zeigen die Verbindungen **20e** und **20f** die Thiocarbonyl-Kohlenstoffatomsignale bei 186.6 ppm (100 MHz, CDCl_3).

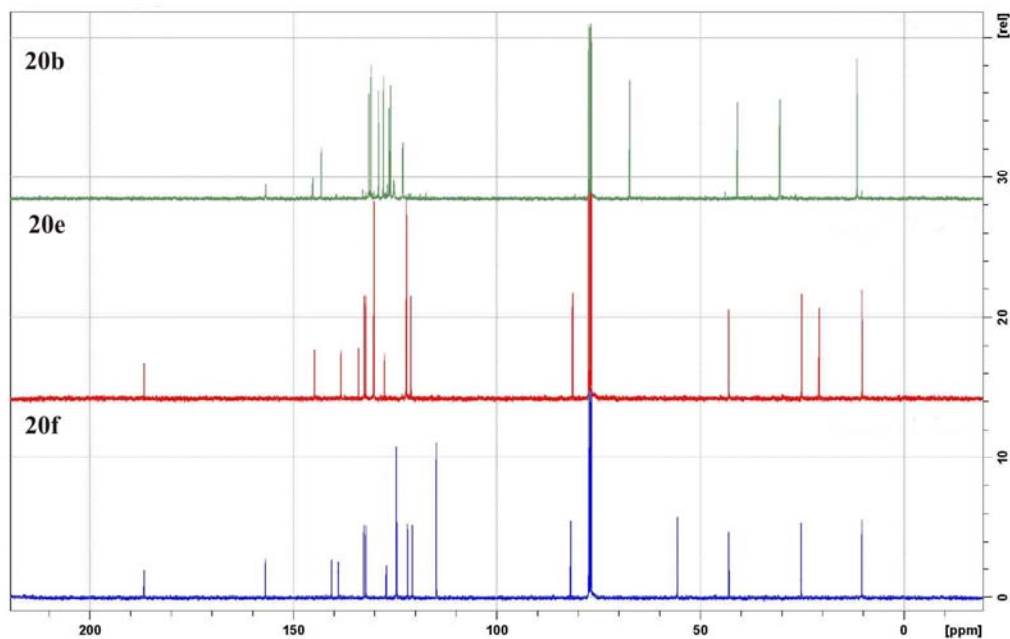


Abb.2.5.2.5.2: Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren der Verbindungen **20b**, **20e** und **20f**.

Eine HMBC-NMR-Analyse erbringt weitere Informationen. Bei den Verbindungen **20e** und **20f** sind Korrelationen zwischen dem NCH_3 -Kohlenstoffatom und dem $\text{NCH}(\text{Et})\text{N}$ -Proton sowie die Rückkopplung eindeutig zu sehen (**Abb. 2.5.2.5.3**). Im Gegensatz dazu ist diese Korrelation bei den Verbindungen **20a-d** nicht zu sehen (**Abb.2.5.2.5.4**).

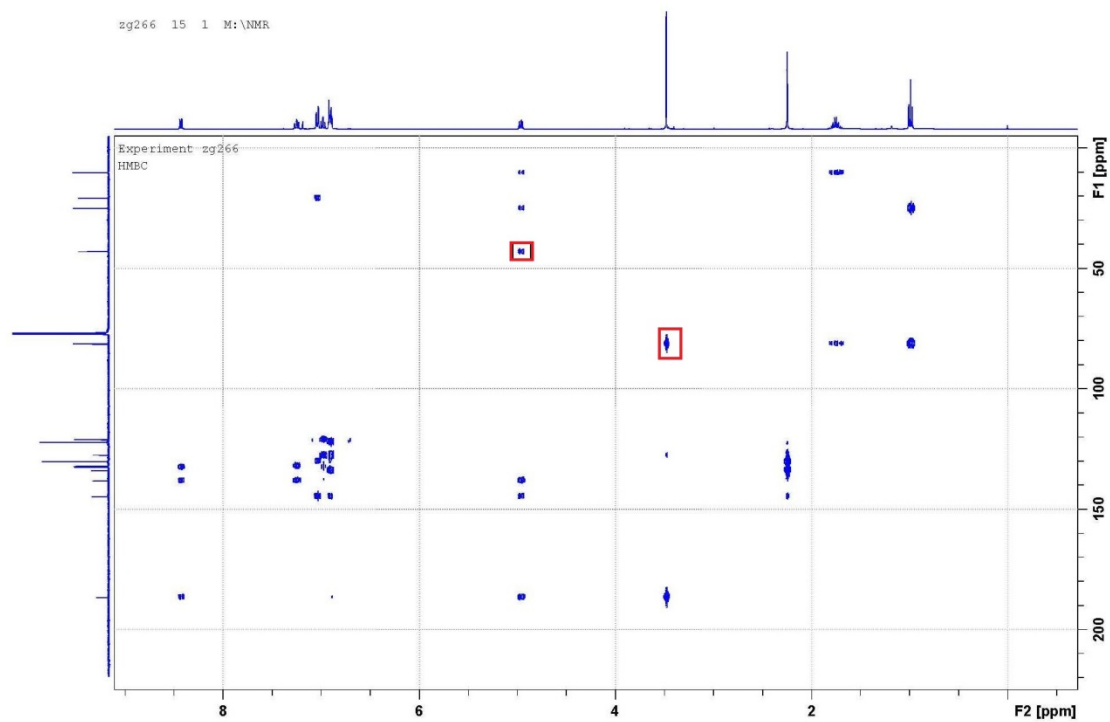


Abb.2.5.2.5.3: HMBC-NMR-Spektrum der Verbindung 20e.

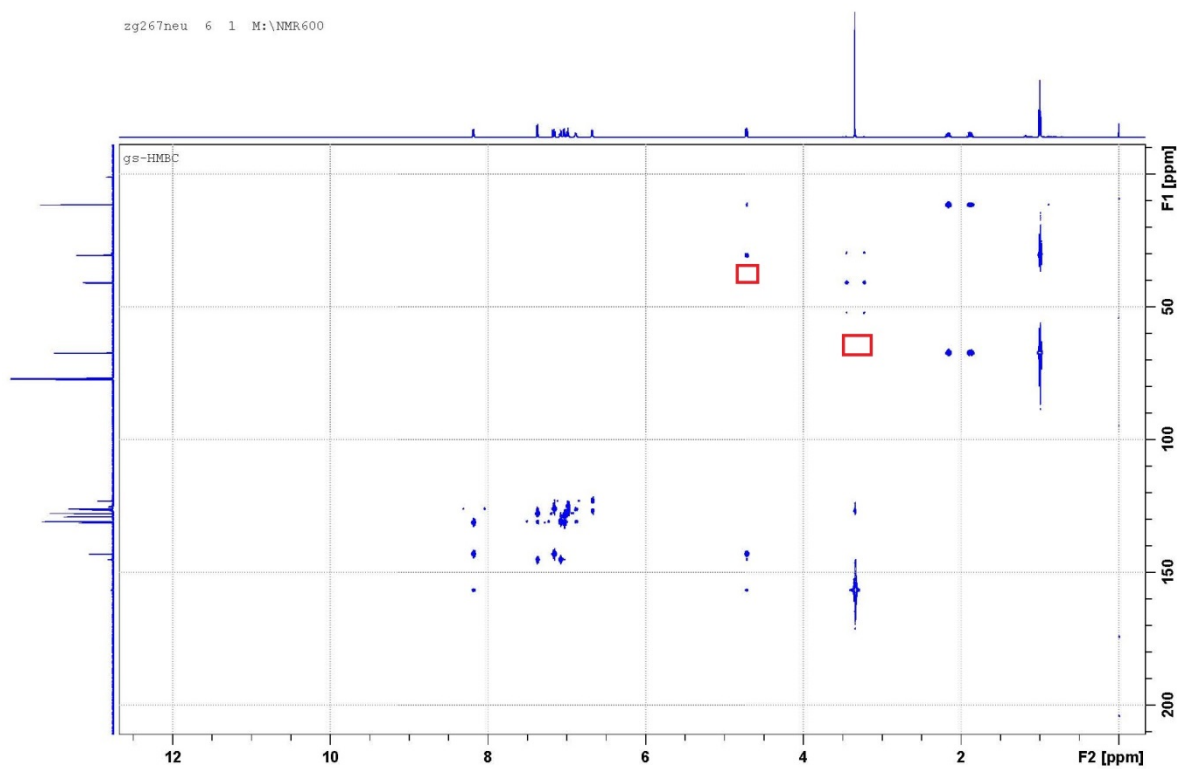


Abb.2.5.2.5.4: HMBC-NMR-Spektrum der Verbindung 20b.

3. Zusammenfassung

Die Palladium-katalysierte **Buchwald-Hartwig**-Reaktion ist eine sichere Methode für die Synthesen des 1-Phenyl-1*H*-indazols und seiner Derivate. Kupfer(I)-katalysierte **Ullmann**-Reaktionen bieten eine weitere effiziente Möglichkeit zur Darstellung des 1-Aryl-1*H*-indazols, wobei (*R,S*)-1,2-Diaminocyclohexan als passender Ligand dient (**Abb.3.1**).

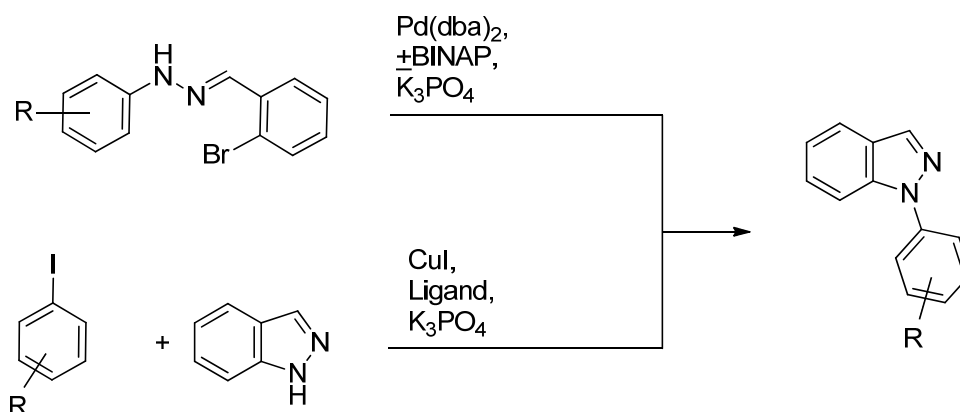


Abb.3.1: Synthese von 1-Aryl-1*H*-indazol.

1-Aryl-1*H*-indazole können mit Dimethylsulfat oder Diethylsulfat quartärnisiert werden. Die Isolierung der Salze als Kristalle erfolgt nach einem Anionen-Austausch mit Ammoniumhexafluorophosphat in Wasser (**Abb.3.2**).

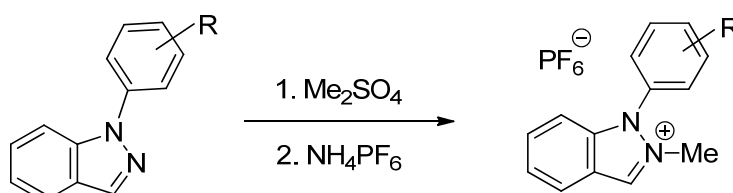


Abb.3.2: Quartärnisierung von 1-Aryl-1*H*-indazol.

2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazolium-hexafluorophosphat kann unter geeigneten Bedingungen deprotoniert werden. Das als Zwischenstufe bewiesene Carben lässt sich mit elementarem Schwefel, Kohlenstoffdisulfid sowie als Rhodiumkomplex abfangen (**Abb.3.3**).

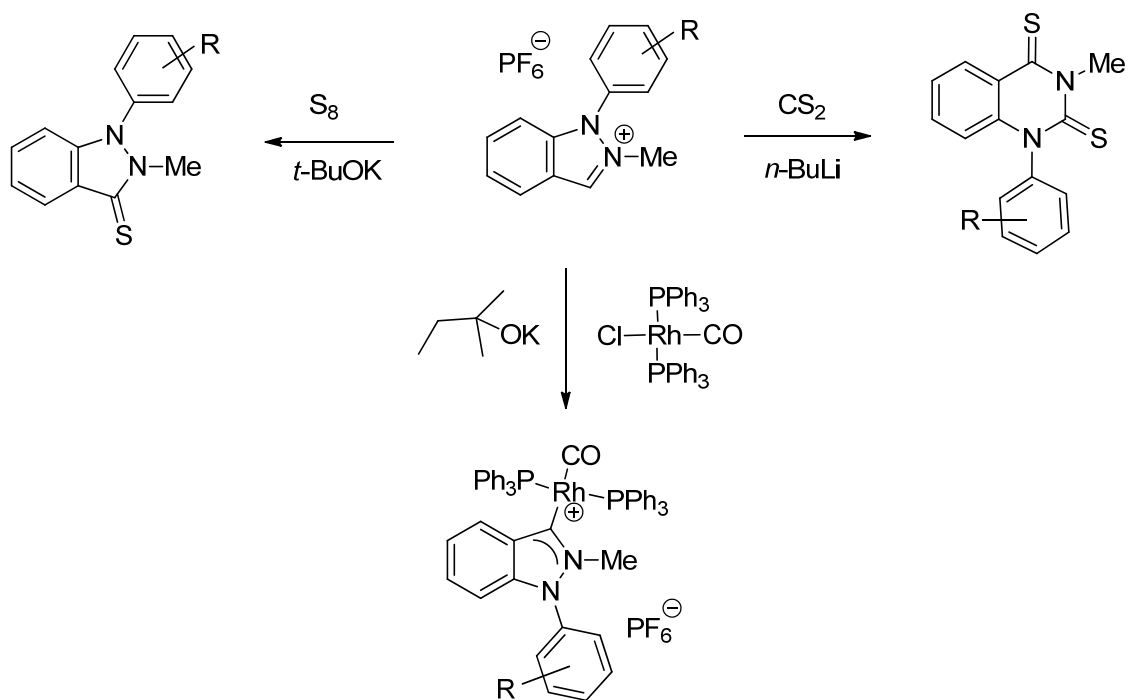


Abb.3.3: Abfangreaktionen von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazol-carben.

Bei tiefen Temperaturen ($-80\text{ }^\circ\text{C}$) dimerisiert 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazolcarben spontan zu einer Spiroverbindung, welche als *E/Z*-Isomere existiert. Beide Isomere streben bei Raumtemperatur in Chloroform-Lösung nach einem Gleichgewicht. Die Carben-Dimere lagern sich in siedendem Xylol zu Chinazolinderivaten um (**Abb.3.4**).

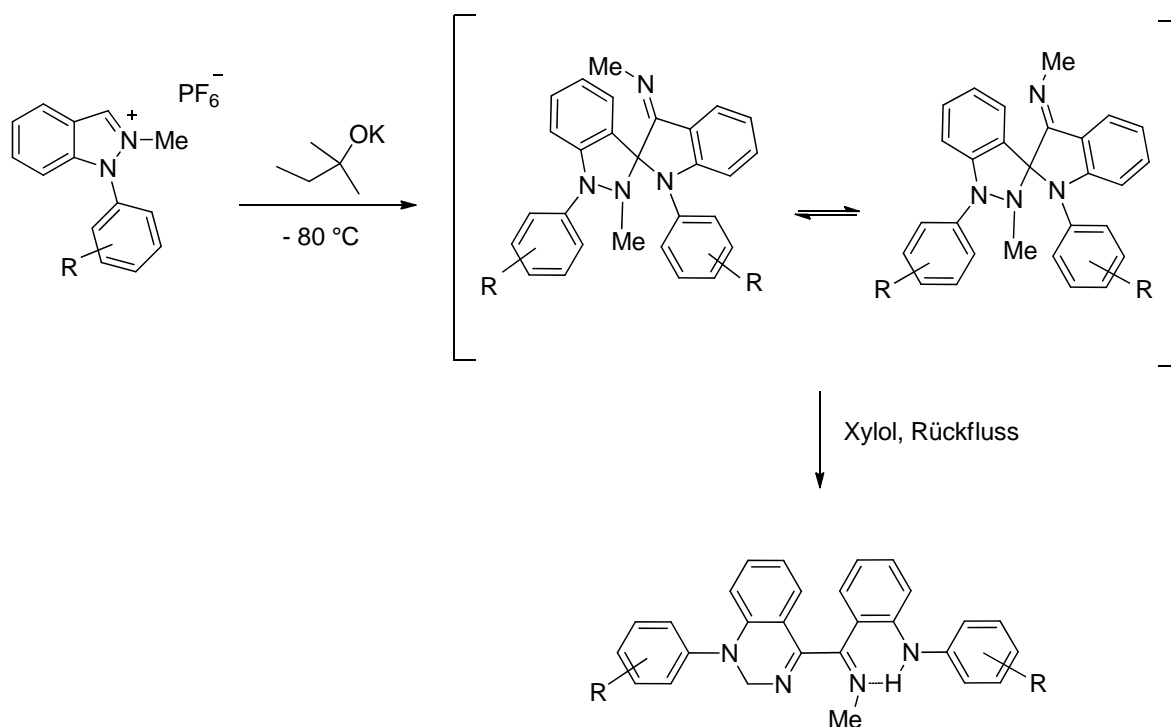


Abb.3.3: Dimerisierung von 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazolcarben und weitere Umlagerung des Indazolcarben-Dimers.

Bei hohen Temperaturen (110 °C) lagert sich das 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazolcarben, welches eine unsubstituierte *ortho*-Position am N1-Arylring besitzt, spontan zum 9-Aminoacridin um (Abb.3.5).

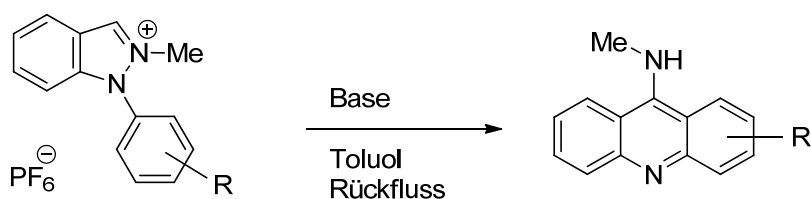


Abb.3.5: Umlagerung des 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazolcarbena zu Acridinen.

Bei mittleren Temperaturen (60 °C) reagiert das 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazolcarben mit Phenol zum Benzimidat und mit Thiophenol zum Benzothioimidat. Das Carben reagiert mit Wasser zum Benzamid, welches sich mit Aldehyden unter Säure-Katalyse zu Chinazolin-Derivaten cyclisieren lässt. Das aus Indazolcarben synthetisierte Benzamid reagiert mit dem Lawesson's Reagenz zum Benzothioamid, welches sich mit Aldehyden unter Säure-Katalyse cyclisieren lässt. Als Produkte fallen hierbei aber je nach Substituent zwei mögliche Produkte, nämlich Benzothiazin und Chinazolin-4-thion an (Abb.3.6).

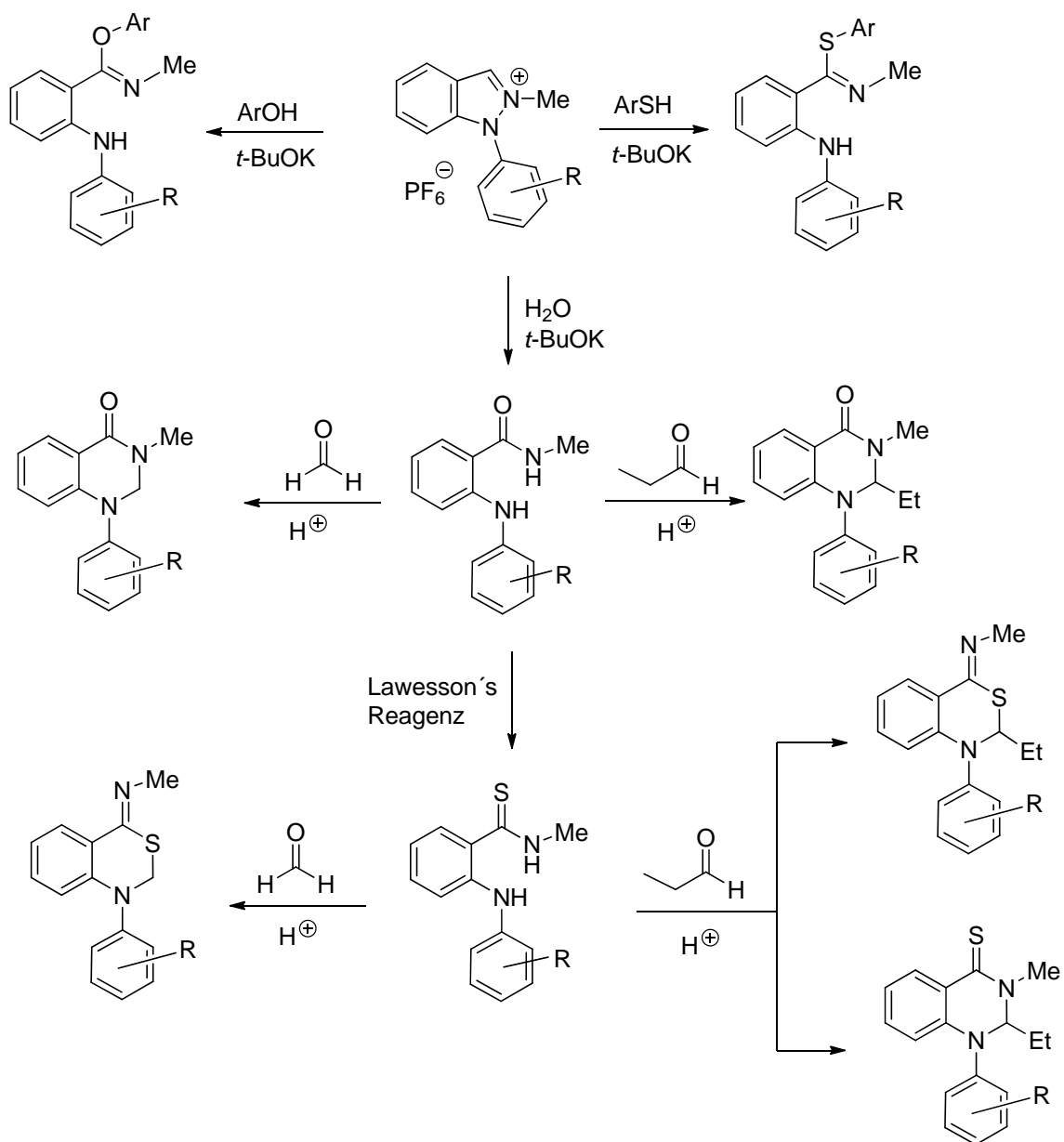


Abb.3.6: 2-Alkyl-1-aryl-1H-indazolcarben als Synthesebaustein.

4. Experimenteller Teil

Allgemeine Hinweise

Chromatographie: Die Reaktionen wurden dünnenschichtchromatographisch auf Kieselgelaluminiumfolie verfolgt (Kieselgel 60 F₂₅₄, Firma Merck). Zur Detektion der Substanzen diente die UV-Bestrahlung bei 254 nm / 366 nm. Die präparative Säulenchromatographie erfolgte auf Kieselgel 60.

Schmelzpunkte: Die Schmelzpunkte wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungsapparatur nach Dr. Tottoli der Firma Büchi bestimmt. Alle Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

IR-Spektroskopie: Die IR-Spektren wurden aufgenommen mit einem FT-IR-Spektrometer „Alpha-T“ der Firma BRUKER. Die Aufnahme der Spektren erfolgte bei Flüssigkeiten als Film zwischen NaCl-Platten und bei Feststoffe als KBr-Pressling. Für ATR-Messungen wurde für dasselbe Gerät eine „Platinum“ Diamant-ATR-Einheit der Firma BRUKER aufgebaut. Die Lage der Schwingungsbanden ist in cm⁻¹ angegeben.

¹H-NMR-Spektroskopie: Die Aufnahme der Spektren wurden mit dem „AVANCE 400“ Spektrometer (400 MHz) und „AVANCE III 600“ Spektrometer (600 MHz) der Firma BRUKER durchgeführt. Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm. Die Messungen wurden in deuteriertem Chloroform, deuteriertem Methanol oder deuteriertem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel durchgeführt. Als interne Standards dienten Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm). Die Multiplizitäten wurden mit folgenden Abkürzungen dargestellt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quadruplett, b = breites Singulett, m = Multiplett. Die Kopplungskonstanten *J* werden in Hertz (Hz) angegeben.

¹³C-NMR-Spektroskopie: Verwendet wurden die Geräte „AVANCE 400“ Spektrometer (100 MHz) und „AVANCE III 600“ Spektrometer (150 MHz) der Firma BRUKER. Die Spektren wurden ¹H-breitbandentkoppelt aufgenommen.

Die Angabe der chemischen Verschiebung erfolgt in ppm. Die Messungen wurden in deuteriertem Chloroform, deuteriertem Methanol oder deuteriertem Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel durchgeführt. Als interne Standards dienten Tetramethylsilan ($\delta = 0$ ppm). Die Kennzeichnung des Substitutionsgrades erfolgt durch: (+) = primär/tertiär, (-) = sekundär, (o) = quartär. Um die Strukturen aufzuklären wurden zweidimensionale Spektren aufgenommen (gs-H,H-COSY, gs-HSQC, gs-HMBC).

Massenspektrometrie: Verwendet wurde ein „320 MS TQ“ GC/MS-Gerät mit drei Quadrupolen der Firma VARIAN mit einer „450-GC“ Einheit. Die relativen Massen (*m/z*) und die zugehörigen Intensitäten in Prozent (bezogen auf den Basispeak) wurden angegeben.

ESIMS-Spektrometrie: Die ESIMS-Spektren wurden an einem „LC-MSD 1100“ Spektrometer der Firma Hewlett Packard gemessen. Die Proben wurden in HPLC-Lösungsmittel gelöst und direkt ins Gerät gesprüht.

Hochaufgelöste Massenspektrometrie: Die HRMS-Spektren wurden an einem Massenspektrometer „Micromass LCT“ der Firma WATERS mit Lock-Spray-Einheit gekoppelt mit einer WATERS HPLC-Anlage „Alliance2695“ aufgenommen.

Röntgenstrukturanalyse: Die Röntgenstrukturanalysen wurden mit einem STOE Röntgendiffraktometer „IPDS II“ mit MoK α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder mit einem Agilent SuperNova Dual Source Diffraktometer mit CuK α -Strahlung ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) durchgeführt. Für die Auswertung der erhaltenen Messdaten wurde Programm SHELXL-97 bzw. SHELXS-97 verwendet.

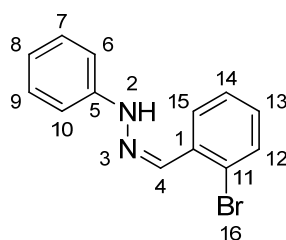
DFT-Berechnung: Die DFT-Berechnungen wurden mit dem Programmpaket Jaguar 7.7.107 durchgeführt. Geometrieoptimierungen wurden mit dem Basissatz LACVP* und dem B3-LYP Dichtefunktional durchgeführt.

4.1 Versuche zu Kapitel 2.1

4.1.1 Synthese von 1-Aryl-1H-indazol durch Buchwald-Hartwig-Reaktion^[56]

4.1.1.1 Synthesen von 2-Brombenzaldehydarylhydrazonen 1a-c.

1-(2-Brombenzyliden)-2-phenylhydrazin (1a)^[56]



324 mg (3 mmol) Phenylhydrazin werden in 1 mL Methanol gelöst und erwärmt. 555 mg (3 mmol) 2-Brombenzaldehyd werden in 5 mL Methanol gelöst und zu der warmen Lösung des Phenylhydrazins zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und danach 12 Stunden bei -30°C gekühlt. Die entstehenden weißen Kristalle werden zweimal mit jeweils 0.5 mL kaltem Methanol gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 782 mg (95%), farbloser Feststoff.

Smp.: 70°C .

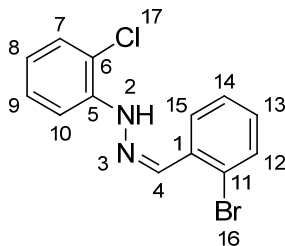
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.74$ (s, 1H, 2-H), 8.16 (s, 1H, 4-H), 7.99 (dd, $J = 8.0 / 1.7$ Hz, 1H, 15-H), 7.61 (dd, $J = 8.0 / 1.1$ Hz, 1H, 12-H), 7.42-7.38 (m, 1H, 14-H), 7.20-7.26 (m, 3H, 7-H, 9-H, 13-H), 7.08-7.10 (m, 2H, 6-H, 10-H), 6.79 (tt, $J = 7.2 / 1.0$ Hz, 1H, 8-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 144.8$ (o, C-5), 134.3 (o, C-1), 134.2 (+, C-4), 132.9 (+, C-12), 129.4 (+, C-13), 129.2 (+, C-7, C-9), 127.8 (+, C-14), 126.1 (+, C-15), 121.6 (o, C-11), 119.3 (+, C-8), 112.1 (+, C-6, C-10) ppm.

IR (KBr): 3315, 3051, 3026, 2561, 1933, 1604, 1577, 1524, 1494, 1439, 1356, 1261, 1149, 1108, 1021, 903, 755, 694, 628, 508, 446 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 274.0 (67) [M^+], 195.1 (100).

1-(2-Brombenzyliden)-2-(2-chlorophenyl)hydrazin (1b)



3.56 g (20 mmol) 2-Chlorphenylhydrazinhydrochlorid und 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin wurden in 10 mL Methanol gelöst und erwärmt. 3.68 g (20 mmol) 2-Brombenzaldehyd wurden zu der warmen Lösung des Hydrazins zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und danach 12 Stunden bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlt. Die entstehenden weißen Kristalle wurden zweimal mit jeweils 2 mL kaltem Methanol, anschließend zweimal mit jeweils 20 mL Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 5.240 g (85%), farbloser Feststoff.

Smp.: $120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

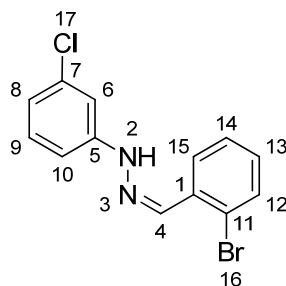
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.38 (s, 1H, 2-H), 8.64 (s, 1H, 4-H), 8.03 (dd, J = 7.9 / 1.7 Hz, 1H, 15-H), 7.64 (dd, J = 8.1 / 1.1 Hz, 1H, 12-H), 7.59 (dd, J = 8.2 / 1.4 Hz, 1H, 7-H), 7.41 (dd, J = 7.9 / 7.4 Hz, 1H, 14-H), 7.34 (dd, J = 8.1 / 1.5 Hz, 1H, 10-H), 7.29-7.24 (m, 2H, 9-H, 13-H), 6.82 (ddd, J = 8.2 / 7.6 / 1.5 Hz, 1H, 8-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 141.1 (o, C-5), 138.3 (+, C-4), 134.2 (o, C-1), 133.0 (+, C-12), 130.0 (+, C-13), 129.4 (+, C-7), 128.0 (+, C-14), 127.9 (+, C-9), 126.5 (+, C-15), 122.3 (o, C-11), 120.1 (+, C-8), 116.4 (o, C-6), 114.2 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): 3318, 1552, 1455, 1270, 1215, 1047, 1031, 949, 735, 708, 680, 440 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 310.0 (99) [M^+] (^{81}Br), 308.0 (72) [M^+] (^{79}Br), 229.1 (69), 194.0 (82), 125.9 (100), 98.9 (91).

HRMS (ESI): $\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{BrCl}$, ber.: 308.9794, gef.: 308.9797.

1-(2-Brombenzyliden)-2-(3-chlorphenyl)hydrazin (1c)

3.56 g (20 mmol) 3-Chlorphenylhydrazinhydrochlorid und 2.8 mL (20 mmol) Triethylamin wurden in 10 mL Methanol gelöst und erwärmt. 3.68 g (20 mmol) 2-Brombenzaldehyd wurden zu der warmen Lösung des Hydrazins zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt und danach 12 Stunden bei -30 °C gekühlt. Die entstehenden weißen Kristalle wurden zweimal mit jeweils 2 mL kaltem Methanol, anschließend zweimal mit jeweils 20 mL Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 1.265 g (68%), farbloser Feststoff.

Smp.: 144 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.96 (s, 1H, 2-H), 8.20 (s, 1H, 4-H), 8.01 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 15-H), 7.63 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 12-H), 7.41 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, 14-H), 7.24 (t, *J* = 8.0 Hz, 2H, 9-H, 13-H), 7.14 (t, *J* = 1.8 Hz, 1H, 6-H), 6.99 (dd, *J* = 7.8 / 1.8 Hz, 1H, 10-H), 6.80 (dd, *J* = 7.8 / 1.8 Hz, 1H, 8-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 146.3 (o, C-5), 135.8 (+, C-4), 133.9 (o, C-1, C-7), 132.9 (+, C-12), 130.8 (+, C-9), 129.9 (+, C-13), 127.9 (+, C-14), 126.4 (+, C-15), 121.9 (o, C-11), 118.7 (+, C-8), 111.4 (+, C-6), 110.9 (+, C-10) ppm.

IR (KBr): 3316, 2977, 2938, 2677, 2492, 1590, 1517, 1468, 1436, 1261, 1142, 755, 680, 671, 441 cm⁻¹.

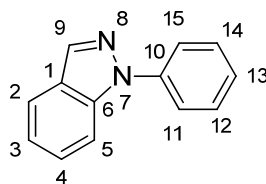
MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 310.0 (100) [M⁺] (⁸¹Br), 307.9 (81) [M⁺] (⁷⁹Br), 229.1 (83), 194.1 (92).

HRMS (ESI): C₁₃H₁₁ N₂BrCl, ber.: 308.9794, gef.: 308.9797.

4.1.1.2 Synthesen von 1-Aryl-1*H*-indazolen 2a-c durch Buchwald-Hartwig-Reaktion.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zu **2a-c**:

1 mmol 2-Brombenzaldehydarylhydrazon **1a-c**, 424 mg (2 mmol) K₃PO₄, 12 mg (0.02 mmol) *rac*-BINAP und 12 mg (0.02 mmol) Pd(dba)₂ wurden in 20 mL abs. Toluol gelöst. Das Reaktionsgemisch wurde für 12 Stunden unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1.

1-Phenyl-1H-indazol (2a) ^[56]

Ausbeute: 116 mg (60%), farbloser Feststoff.

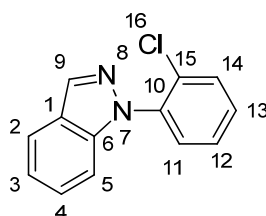
Smp.: 78 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, 9-H), 7.81 (dt, *J* = 8.1 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.72-7.77 (m, 3H, 5-H, 11-H, 15-H), 7.52-7.56 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.43 (ddd, *J* = 8.6 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 4-H), 7.36 (dt, *J* = 7.5 / 1.2 Hz, 1H, 13-H), 7.23 (ddd, *J* = 8.1 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 3-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.2 (o, C-10), 138.8 (o, C-6), 135.4 (+, C-9), 129.5 (+, C-12, C-14), 127.2 (+, C-4), 126.7 (+, C-13), 125.4 (o, C-1), 122.8 (+, C-11, C-15), 121.5 (+, C-3), 121.4 (+, C-2), 110.5 (+, C-5) ppm.

IR (KBr): 3103, 3060, 1597, 1504, 1466, 1417, 1380, 1357, 1328, 1200, 1151, 847, 750, 692, 630 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 194.1 (100) [M⁺], 167.0 (15), 120.0 (27), 105.0 (57), 91.1 (25).

1-(2-Chlorphenyl)-1H-indazol (2b) ^[72]

Ausbeute: 179 mg (79%), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, 9-H), 7.81 (dt, *J* = 8.1 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.61-7.59 (m, 1H, 12-H), 7.52-7.50 (m, 1H, 13-H), 7.44-7.37 (m, 3H, 4-H, 11-H, 14-H), 7.26-7.20 (m, 2H, 3-H, 5-H) ppm.

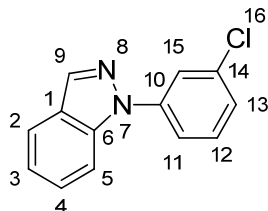
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.4 (o, C-10), 137.2 (o, C-6), 135.7 (+, C-9), 131.6 (o, C-15), 130.8 (+, C-14), 129.9 (+, C-12), 129.6 (+, C-13), 127.7 (+, C-11), 127.0 (+, C-4), 124.3 (o, C-1), 121.4 (+, C-2), 121.2 (+, C-3), 110.6 (+, C-5) ppm.

IR (NaCl): 3212, 3056, 1614, 1589, 1489, 1488, 1415, 1355, 1256, 1146, 737, 666 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 228.1(100) [M⁺].

HRMS (ESI): $C_{13}H_{10}N_2Cl$, ber.: 229.0533, gef.: 229.0531.

1-(3-Chlorphenyl)-1H-indazol (2c)



Ausbeute: 153 mg (67%), farbloses Öl.

1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 8.42 (s, 1H, 9-H), 7.92-7.87 (m, 2H, 2-H, 5-H), 7.82-7.78 (m, 2H, 13-H, 15-H), 7.61 (t, J = 8.0 Hz, 1H, 12-H), 7.52 (dd, J = 8.2 / 7.0 Hz, 1H, 4-H), 7.45 (d, J = 8.0 Hz, 1H, 11-H), 7.29 (dd, J = 8.2 / 7.0 Hz, 1H, 3-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 140.9 (o, C-10), 138.0 (o, C-6), 136.4 (+, C-9), 133.9 (o, C-14), 131.3 (+, C-12), 127.8 (+, C-4), 126.2 (+, C-11), 125.2 (o, C-1), 122.0 (+, C-3), 121.6 (+, C-15), 121.5 (+, C-2), 120.2 (+, C-13), 110.5 (+, C-5) ppm.

IR (NaCl): 3067, 1594, 1485, 1371, 1259, 1198, 1081, 1012, 997, 907, 836, 778, 744, 686, 627, 416 cm^{-1} .

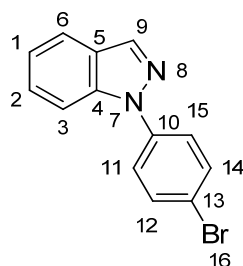
MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 228.0 (100) [M^+], 192.0 (23), 166.0 (19).

HRMS (ESI): $C_{13}H_{10}N_2Cl$, ber.: 229.0533, gef.: 229.0533.

4.1.2 Synthesen von 1-Aryl-1H-indazolen 2d-m durch Ullmann-Reaktion.

4.1.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zu 2d-k:

118 mg (1 mmol) 1H-Indazol, 1.2 mmol Aryliodid, 19 mg (0.1 mmol) Kupfer(I)-iodid, 0.01 mL (0.1 mmol) (*R,S*)-1,2-Diaminocyclohexan und 424 mg (2 mmol) K_3PO_4 wurden in 10 mL abs. 1,4-Dioxan gelöst. Es wurde 8 Stunden unter Rückfluss und Stickstoffatmosphäre erhitzt und danach das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis PE: EE = 2:1).

1-(4-Bromophenyl)-1H-indazol (2d) ^[56]

Ausbeute: 232 mg (85%), farbloser Feststoff.

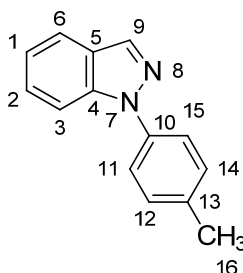
Schmelzpunkt: 85 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 9-H), 7.80 (dt, J = 8.0 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 7.71 (dd, J = 8.4 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 7.67-7.61 (m, 4H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H), 7.45 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.26-7.22 (m, 1H, 1-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.3 (o, C-10), 138.6 (o, C-4), 135.9 (C-9), 132.6 (+, C-12, C-14), 127.5 (+, C-2), 125.5 (o, C-5), 124.0 (+, C-10, C-11), 121.8 (C-1), 121.5 (C-6), 119.8 (o, C-13), 110.2 (+, C-3) ppm.

IR (KBr): 3094, 3068, 1609, 1587, 1489, 1212, 831, 821, 748 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 272 (100) [M⁺], 192 (53), 166 (51), 149 (58).

1-(4-Methylphenyl)-1H-indazol (2e) ^[73] ^[74]

Ausbeute: 185 mg (89%), farbloser Feststoff.

Smp.: 65 °C.

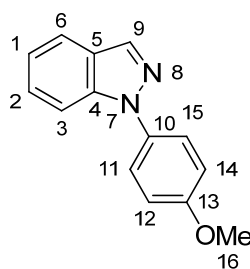
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 9-H), 7.79 (dt, J = 8.0 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 7.71 (dd, J = 8.4 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 7.61-7.59 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.41 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.33 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 12-H, 14-H), 7.21 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), 2.43 (s, 3H, 16-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 138.8 (o, C-5), 137.8 (o, C-10), 136.6 (o, C-13), 135.1 (+, C-9), 130.0 (+, C-12, C-14), 127.0 (+, C-2), 125.2 (o, C-5), 122.8 (+, C-11, C-15), 121.4 (+, C-1), 121.3(+, C-6), 110.4 (+, C-3), 21.1 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 1516, 1463, 1199, 1073, 980, 905, 842, 823, 768, 750, 742, 623, 583, 517 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 208.1 (100) [M^+].

1-(4-Methoxyphenyl)-1H-indazol (2f) ^{[56] [75]}



Ausbeute: 193 mg (86 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 35 °C.

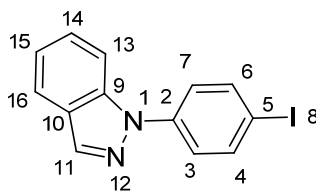
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.17 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 9-H), 7.79 (dt, J = 8.0 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 7.65 (dd, J = 8.4 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 7.62-7.60 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.45 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.21 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), 7.07-7.04 (m, 2H, 12-H, 14-H), 3.88 (s, 3H, 16-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 158.4 (o, C-13), 139.0 (o, C-4), 134.8 (+, C-9), 133.4 (o, C-10), 126.9 (+, C-2), 125.0 (o, C-5), 124.6 (+, C-12, C-14), 121.3 (+, C-1), 121.2 (+, C-6), 114.6 (+, C-11, C-15), 110.2 (+, C-3), 55.6 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3063, 2958, 2837, 1614, 1517, 1465, 1380, 1301, 1249, 1112, 1011, 982, 832, 745, 622, 537 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 224.2 (100) [M^+], 209.1 (45), 181.1 (25).

1-(4-Iodophenyl)-1H-indazol (2g)



Ausbeute: 129 mg (40%), farbloser Feststoff.

Smp.: 100 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.20 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 11-H), 7.86-7.83 (m, 2H, 4-H, 6-H), 7.80 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 16-H), 7.72 (dd, J = 8.4 / 0.8 Hz, 1H, 13-H), 7.53-7.49 (m, 2H, 3-H, 7-H), 7.44 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 14-H), 7.26-7.22 (m, 1H, 15-H) ppm.

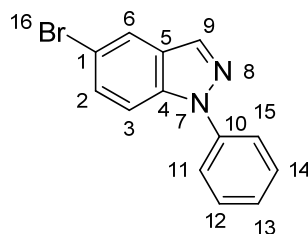
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 140.0 (o, C-2), 138.6 (o, C-9), 138.5 (+, C-4, C-6), 136.0 (+, C-11), 127.5 (+, C-14), 125.6 (o, C-10), 124.3 (+, C-3, C-7), 121.8 (+, C-15), 121.5 (+, C-16), 110.3 (+, C-13), 90.8 (o, C-5) ppm.

IR (KBr): 3055, 1612, 1585, 1489, 1418, 1211, 979, 819, 749 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 320.0 (100) [M^+], 192.1 (49), 166.0 (31), 139.0 (12).

HRMS (ESI): $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{I}$, ber.: 320.9889, gef.: 320.9893.

5-Brom-1-phenyl-1H-indazol (2h)



Ausbeute: 175 mg (64%), farbloser Feststoff.

Smp.: 113 $^{\circ}\text{C}$.

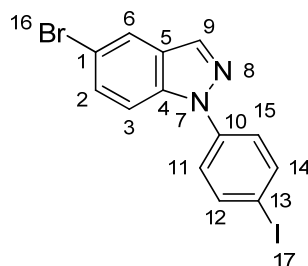
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.14 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 9-H), 7.94 (dd, J = 1.8 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 7.70-7.67 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.62 (d, J = 8.9 Hz, 1H, 3-H), 7.57-7.53 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.49 (dd, J = 8.9 / 1.8 Hz, 1H, 2-H), 7.39 (tt, J = 7.5 / 1.2 Hz, 1H, 13-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 139.9 (o, C-10), 137.6 (o, C-4), 134.6 (+, C-9), 130.3 (+, C-2), 129.7 (+, C-12, C-14), 127.2 (o, C-5), 127.0 (+, C-13), 123.9 (+, C-6), 122.9 (+, C-11, C-15), 114.6 (o, C-1), 112.0 (+, C-3) ppm.

IR (KBr): 3057, 1599, 1500, 1486, 1183, 980, 908, 811, 784, 760, 727, 695 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 273.0 [$\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{Br}$, ber.: 273.0027, gef.: 273.0027.

5-Brom-1-(4-iodphenyl)-1H-indazol (2i)

Ausbeute: 215 mg (54%), farbloser Feststoff.

Smp.: 129 °C.

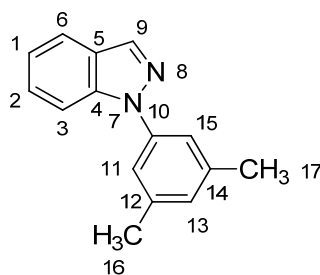
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.13 (d, *J* = 0.4 Hz, 1H, 9-H), 7.93 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, 6-H), 7.87 - 7.83 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.58 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, 3-H), 7.50 (dd, *J* = 9.0 / 1.8 Hz, 1H, 2-H), 7.47 - 7.44 (m, 2H, 11-H, 15-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 139.5 (o, C-10), 138.6 (+, C-12, C-14), 137.3 (o, C-4), 135.0 (+, C-9), 130.5 (+, C-2), 127.1 (o, C-5), 124.3 (+, C-11, C-15), 123.9 (+, C-6), 114.8 (o, C-1), 111.7 (+, C-3), 91.4 (o, C-13) ppm.

IR (KBr): 3061, 2360, 1585, 1494, 1439, 1416, 1183, 1058, 979, 821, 795, 785 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 398.7 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₃H₉N₂BrI, ber.: 398.8994, gef.: 398.8994.

1-(3,5-Dimethylphenyl)-1H-indazol (2j) ^[76] ^[77]

Ausbeute: 213 mg (96%), farbloses Öl.

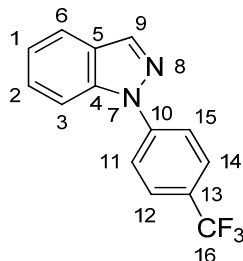
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.17 (d, *J* = 1.0 Hz, 1H, 9-H), 7.78 (dt, *J* = 8.2 / 1.0 Hz, 1H, 6-H), 7.74 (dd, *J* = 8.6 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.41 (ddd, *J* = 8.6 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.34 (s, 2H, 11-H, 15-H), 7.21 (ddd, *J* = 8.2 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.00 (s, 1H, 13-H), 2.41 (s, 6H, 16-H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.2 (o, C-10), 139.4 (o, C-12, C-14), 138.9 (o, C-4), 135.2 (+, C-9), 128.5 (+, C-13), 127.1 (+, C-2), 125.3 (o, C-5), 121.5 (+, C-1), 121.4 (+, C-6), 120.7 (+, C-11, C-15), 110.7 (+, C-3), 21.5 (+, C-16, C-17) ppm.

IR (NaCl): 3062, 2919, 2857, 1615, 1599, 1498, 1474, 1416, 1372, 1355, 1203, 1174, 1095, 1036, 948, 852, 787, 631, 571 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 222.2 (100) [M^+].

1-(4-(Trifluormethyl)phenyl)-1H-indazol (2k) ^[56]



Ausbeute: 215 mg (82%), farbloser Feststoff.

Smp.: 62 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.24 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 9-H), 7.90 (d, J = 8.4 Hz, 2H, 11-H, 15-H), 7.84-7.79 (m, 4H, 3-H, 6-H, 12-H, 14-H), 7.49 (ddd, J = 8.5 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.28 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 143.1 (o, C-10), 138.6 (o, C-4), 136.6 (+, C-9), 128.2 (o, q, J = 33.2 Hz, C-13), 127.8 (+, C-2), 126.7 (+, q, J = 3.7 Hz, C-12, C-14), 125.9 (o, C-5), 124.0 (o, q, J = 271.0 Hz, C-16), 122.2 (+, C-11, C-15), 122.1 (+, C-1), 121.7 (+, C-6), 110.4 (+, C-3) ppm.

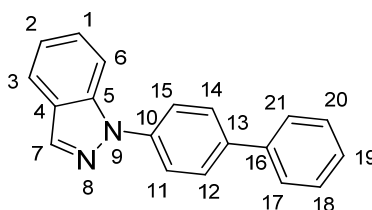
IR (KBr): 3124, 3048, 1953, 1916, 1615, 1430, 1326, 1112, 839, 750, 604 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 262 (100) [M^+], 241 (10), 192 (11), 166 (9).

4.1.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zu Indazol 2l und 2m:

1.0 mmol 1-(4-Iodphenyl)-1H-indazol **2g**, 1.2 mmol Boronsäure, 0.05 mmol Palladium-Katalysator und 2.5 mmol K_3PO_4 wurden in 20 mL Toluol unter Rückfluss 8 Stunden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde durch Säulenchromatographie gereinigt (Laufmittelverhältnis PE : EE = 3 : 1).

1-([1,1'-Biphenyl]-4-yl)-1H-indazol (2l)



Ausbeute: 223 mg (83%), farbloser Feststoff.

Smp.: 163 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.23 (d, J = 0.8 Hz, 1H, 7-H), 7.83-7.80 (m, 4H, 3-H, 6-H, 12-H, 14-H), 7.78-7.75 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.67-7.64 (m, 2H, 18-H, 20-H), 7.50-7.43 (m, 3H, 1-H, 17-H, 21-H), 7.38 (tt, J = 7.4 / 1.2 Hz, 1H, 19-H), 7.26-7.22 (m, 1H, 2-H) ppm.

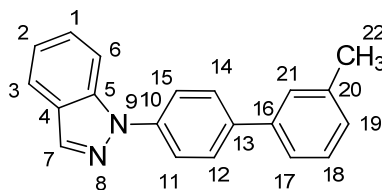
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.3 (o, C-16), 139.5 (o, C-10), 139.4 (o, C-13), 138.8 (o, C-5), 135.6 (+, C-7), 128.9 (+, C-18, C-20), 128.1 (+, C-12, C-14), 127.6 (+, C-19), 127.3 (+, C-1), 127.1 (+, C-17, C-21), 125.4 (o, C-4), 122.9 (+, C-11, C-15), 121.6 (+, C-2), 121.4 (+, C-3), 110.5 (+, C-6) ppm.

IR (KBr): 3038, 2923, 2363, 2134, 1949, 1656, 1602, 1527, 1463, 1380, 1219, 1185, 1147, 1071, 1017, 948, 837, 753, 690 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 270.1 (100) [M⁺].

HRMS (ESI): C₁₉H₁₅N₂, ber.: 271.1235, gef.: 271.1233.

1-(3'-Methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1H-indazol (2m)



Ausbeute: 270 mg (95%), farbloser Feststoff.

Smp.: 85 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.20 (d, J = 0.6 Hz, 1H, 7-H), 7.79-7.77 (m, 4H, 3-H, 6-H, 12-H, 14-H), 7.74-7.71 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.48-7.40 (m, 3H, 1-H, 2-H, 21-H), 7.34 (t, J = 7.6 Hz, 1H, 18-H), 7.23-7.16 (m, 2H, 17-H, 19-H), 2.42 (s, 3H, 22-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 140.3 (o, C-16), 139.7 (o, C-20), 139.4 (o, C-10), 138.8 (o, C-13), 138.6 (o, C-5), 135.6 (+, C-7), 128.9 (+, C-18), 128.3 (+, C-21), 128.2 (+, C-12, C-14), 127.9 (+, C-19), 127.3 (+, C-1), 125.5 (o, C-4), 124.2 (+, C-17), 122.9 (+, C-11, C-15), 121.6 (+, C-2), 121.4 (+, C-3), 110.6 (+, C-6), 21.7 (+, C-22) ppm.

IR (KBr): 1604, 1520, 1494, 1488, 1464, 1419, 1377, 1353, 1199, 981, 904, 835, 750, 740, 701, 617, 585, 516, 435 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 284.1 (100) [M⁺].

HRMS (ESI): C₂₀H₁₇N₂, ber.: 285.1392, gef.: 285.1390.

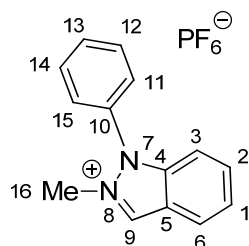
4.2 Versuche zu Kapitel 2.2

4.2.1 Methylierung von 1-Aryl-1*H*-indazolen mit Dimethylsulfat.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Methylierung von 1-Aryl-1*H*-indazolen mit Dimethylsulfat :

1mmol 1-Aryl-1*H*-indazol wurden in 20 mL Toluol gelöst und 0.4 mL (4 mmol) Dimethylsulfat zugegeben. Es wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es schied sich eine braune viskose Flüssigkeit ab. Das Toluol wurde mit einer Pipette entfernt und die zurückbleibende viskose Flüssigkeit wurde in 20 mL Wasser gelöst und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Danach wurde eine Lösung von 163 mg (1.0 mmol) Ammoniumhexafluorphosphat in 1 mL Wasser zu dem Filtrat gegeben. Ein weißer Niederschlag zeigte den erfolgreichen Anionenaustausch. Das Wasser wurde mit einer Pipette entfernt und der zurückbleibende Feststoff wurde mit wenig Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden weiße Kristalle erhalten.

2-Methyl-1-phenyl-1H-indazolium-hexafluorphosphat (3a)



Ausbeute: 322 mg (91 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 118 °C.

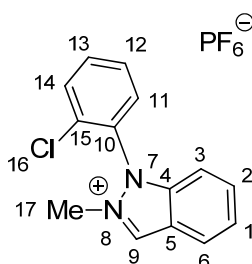
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.53 (s, 1H, 9-H), 8.26 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, 6-H), 7.81-7.89 (m, 6H, 2-H, 11-H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H), 7.61 (ddd, *J* = 8.5 / 7.0 / 0.7 Hz, 1H, 1-H), 7.38 (dd, *J* = 8.7 / 0.7 Hz, 1H, 3-H), 4.16 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 140.6 (o, C-4), 134.9 (+, C-9), 134.0 (+, C-2), 132.4 (+, C-13), 130.8 (o, C-10), 130.7 (+, C-12, C-14), 129.1 (+, C-11, C-15), 125.4 (+, C-1), 123.3 (+, C-6), 119.1 (o, C-5), 110.9 (+, C-3), 38.5 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3136, 1631, 1541, 1497, 1256, 1209, 1171, 835, 766, 752, 558 cm⁻¹.

MS (ESI): 209.1 [M⁺].

HRMS (ESI): C₁₄H₁₃N₂, ber.: 209.1079, gef.: 209.1071.

2-Methyl-1-(2-chlorophenyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3b)

Ausbeute: 354 mg (91 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 145 °C.

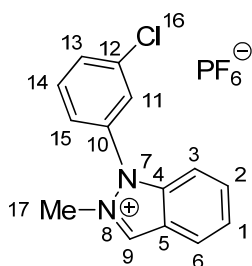
¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.64 (s, 1H, 9-H), 8.31 (dd, *J* = 8.5 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 8.07 (dd, *J* = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 11-H), 8.00 (dd, *J* = 9.1 / 1.4 Hz, 1H, 14-H), 7.95-7.89 (m, 2H, 2-H, 13-H), 7.82 (ddd, *J* = 8.0 / 7.7 / 1.4 Hz, 1H, 12-H), 7.65 (ddd, *J* = 8.5 / 7.0 / 0.7 Hz, 1H), 7.40 (dd, *J* = 8.6 / 0.7 Hz, 1H, 3-H), 4.15 (s, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 140.8 (o, C-4), 136.1 (+, C-9), 135.0 (+, C-13), 134.6 (+, C-2), 133.0 (o, C-15), 132.3(+, C-11), 131.4 (+, C-14), 129.7 (+, C-12), 127.8 (o, C-10), 125.8 (+, C-1), 123.8 (+, C-6), 119.1 (o, C-5), 110.7 (+, C-3), 38.2 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 3143, 1630, 1540, 1482, 1436, 1381, 1265, 1214, 1158, 998, 817, 757, 553 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 243.1 [M⁺].

HRMS (ESI): C₁₄H₁₂N₂Cl, ber.: 243.0689, gef.: 243.0692.

2-Methyl-1-(3-chlorophenyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3c)

Ausbeute: 573 mg (84%), farbloser Feststoff.

Smp.: 135 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.55 (s, 1H, 9-H), 8.26 (dt, *J* = 8.4 / 0.7 Hz, 1H, 6-H), 8.06-8.05 (m, 1H, 1-H), 7.95-7.92 (m, 1H, 13-H), 7.89-7.83 (m, 3H, 2-H, 14-H, 15-H), 7.67 (ddd, *J* = 8.4 / 7.0 / 0.7 Hz, 1H, 1-H), 7.46 (dd, *J* = 8.6 / 0.7 Hz, 1H, 3-H), 4.18 (s, 3H, 17-H) ppm.

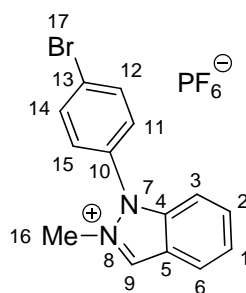
^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 140.7 (o, C-4), 135.3 (+, C-9), 134.5 (o, C-12), 134.1 (+, C-2), 132.6 (+, C-13), 132.2 (+, C-15), 131.8 (o, C-10), 129.3 (+, C-11), 128.2 (+, C-14), 125.5 (+, C-1), 123.4 (+, C-6), 119.2 (o, C-5), 110.9 (+, C-3), 38.6 (+, C-17) ppm.

IR (KBr): 3129, 3111, 1631, 1590, 1537, 1504, 1459, 831, 793, 776, 761, 692, 557 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 243.1 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Cl}$, ber.: 243.0689, gef.: 243.0685.

2-Methyl-1-(4-bromophenyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3d)



Ausbeute: 349 mg (81%), farbloser Feststoff.

Smp.: 118 $^{\circ}\text{C}$.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.53 (s, 1H, 9-H), 8.25 (dt, J = 8.6 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 8.04 - 8.01 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.87 (ddd, J = 8.6 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.82 - 7.79 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.61 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.45 (dd, J = 8.4 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 4.16 (s, 3H, 16-H) ppm.

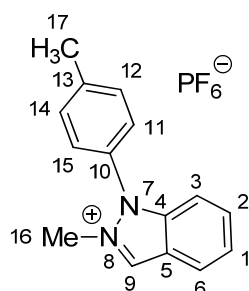
^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 140.7 (o, C-4), 135.2 (+, C-9), 134.1 (+, C-2), 133.8 (+, C-11, C-15), 131.3 (+, C-12, C-14), 130.0 (o, C-10), 126.2 (o, C-13), 125.5 (+, C-1), 123.4 (+, C-6), 119.3 (o, C-5), 111.0 (+, C-3), 38.6 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3135, 3098, 1629, 1536, 1488, 1213, 1213, 1010, 842, 750, 557 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 287.0 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{Br}$, ber.: 287.0184, gef.: 287.0180.

2-Methyl-1-(p-tolyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3e)



Ausbeute: 290 mg (79%), farbloser Feststoff.

Smp.: 129 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.51 (s, 1H, 9-H), 8.25 (dt, *J* = 8.4 / 0.9 Hz, 1H, 6-H), 7.85 (ddd, *J* = 8.8 / 7.0 / 0.9 Hz, 1H, 2-H), 7.72-7.69 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.62-7.58 (m, 3H, 1-H, 12-H, 14-H), 7.37 (dd, *J* = 8.8 / 0.9 Hz, 1H, 3-H), 4.14 (s, 3H, 16-H), 2.50 (s, 3H, 17-H) ppm.

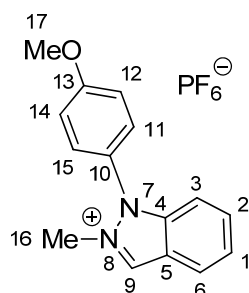
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 142.6 (o, C-13), 140.7 (o, C-4), 134.7 (+, C-9), 133.9 (+, C-2), 131.0 (+, C-12, C-14), 128.8 (+, C-11, C-15), 128.1 (o, C-10), 125.3 (+, C-1), 123.3 (+, C-6), 119.1 (o, C-5), 110.9 (+, C-3), 38.4 (+, C-16), 21.0 (+, C-17) ppm.

IR (KBr): 3130, 2928, 1630, 1512, 1453, 1212, 1171, 838, 770, 584, 557, 483 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 223.1 [M⁺].

HRMS (ESI): C₁₅H₁₅N₂, ber.: 223.1235, gef.: 223.1233.

2-Methyl-1-(4-methoxyphenyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3f)



Ausbeute: 308 mg (80%), farbloser Feststoff.

Smp.: 142 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.48 (s, 1H, 9-H), 8.24 (dt, *J* = 8.6 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 7.85 (ddd, *J* = 8.6 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), 7.77-7.73 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.59 (ddd, *J* = 8.6 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.36 (dd, *J* = 8.6 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 7.34-7.30 (m, 2H, 12-H, 14-H), 4.12 (s, 3H), 3.92 (s, 3H) ppm.

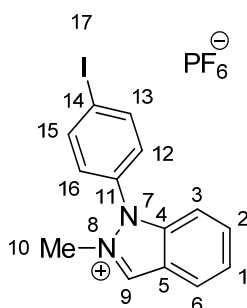
^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 161.8 (o, C-13), 140.9 (o, C-4), 134.4 (+, C-9), 133.8 (+, C-2), 130.7 (+, C-11, C-15), 125.3 (+, C-1), 123.2 (+, C-6), 122.8 (o, C-11), 119.0 (o, C-5), 115.7 (+, C-12, C-14), 110.9 (+, C-3), 55.8 (o, C-17), 38.2 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3129, 2945, 2848, 2508, 2056, 1629, 1606, 1455, 1258, 1171, 1034, 1007, 838, 557 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 239.0 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$, ber.: 239.1184, gef.: 239.1178.

2-Methyl- 1-(4-iodphenyl)-1H-indazolium-hexafluorosphat (3g)



Ausbeute: 418 mg (87%), farbloser Feststoff.

Smp.: 147 °C.

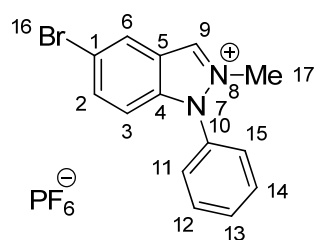
^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.52 (s, 1H, 9-H), 8.26 (dt, J = 8.4 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 8.20-8.17 (m, 2H, 13-H, 15-H), 7.88-7.84 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), 7.64-7.58 (m, 3H, 2-H, 12-H, 16-H), 7.44 (dd, J = 8.6 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 4.15 (s, 3H, 10-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 140.6 (o, C-4), 139.5 (+, C-13, C-15), 135.1 (+, C-9), 134.0 (+, C-2), 131.0 (+, C-12, C-16), 130.4 (o, C-11), 125.5 (+, C-1), 123.3 (+, C-6), 119.2 (o, C-5), 110.9 (+, C-3), 100.2 (o, C-14), 38.5 (+, C-10) ppm.

IR (KBr): 3143, 1628, 1535, 1487, 1169, 1011, 853, 837, 753, 557 cm^{-1} .

ESI-MS (0V): 335.0 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{I}$, ber: 335.0045, gef: 335.0044.

5-Brom-2-methyl-1-phenyl-1H-indazolium-hexafluorosphat (3h)

Ausbeute: 161 mg (75%), farbloser Feststoff.

Smp.: 170 °C.

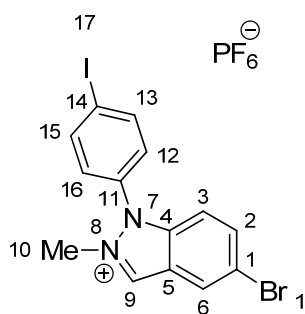
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.50 (s, 1H, 9-H), 8.59 (dd, *J* = 1.8 / 0.5 Hz, 1H, 6-H), 7.96 (dd, *J* = 9.2 / 1.8 Hz, 1H, 2-H), 7.85-7.79 (m, 5H, 11-H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H), 7.37 (d, *J* = 9.2 Hz, 1H, 3-H), 4.16 (s, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 139.4 (o, C-4), 136.8 (+, C-9), 134.3 (+, C-6), 132.7 (+, C-13), 130.7 (+, C-12, C-14), 130.5 (o, C-10), 129.1 (+, C-11, C-15), 125.5 (+, C-2), 120.6 (o, C-1), 117.5 (o, C-5), 113.3 (+, C-3), 38.8 (+, C-17) ppm.

IR (KBr): 3157, 3141, 3109, 3077, 1535, 1500, 1442, 1242, 1142, 1014, 838, 700, 558 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 287.0 [M⁺].

HRMS (ESI): C₁₄H₁₂N₂Br, ber.: 287.0184, gef.: 287.0185.

5-Brom-1-(4-iodophenyl)-2-methyl-1H-indazolium-hexafluorosphat (3i)

Ausbeute: 524 mg (94 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 195 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.50 (s, 1H, 9-H), 8.58 (dd, *J* = 1.8 / 0.5 Hz, 1H, 6-H), 8.20-8.17 (m, 2H, 13-H, 15-H), 7.96 (dd, *J* = 9.1 / 1.8 Hz, 1H, 2-H), 7.63-7.59 (m, 2H, 12-H, 16-H), 7.44 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H, 3-H), 4.16 (s, 3H, 10-H) ppm.

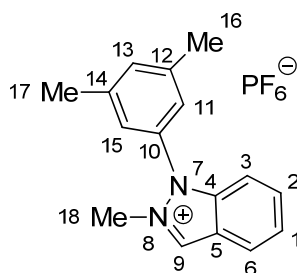
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 139.6 (+, C-13, C-15), 139.3 (o, C-4), 136.7 (+, C-9), 134.5 (+, C-6), 131.0 (+, C-12, C-16), 130.1 (o, C-11), 125.5 (+, C-2), 120.6 (o, C-1), 117.6 (o, C-5), 113.3 (+, C-3), 100.5 (o, C-14), 38.7 (+, C-10) ppm.

IR (KBr): 3139, 1624, 1536, 1494, 1448, 1246, 1211, 1172, 1052, 1006, 931, 840, 558 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 413.0$ [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{Br}$, ber.: 412.9150, gef.: 412.9152.

2-Methyl-1-(3-, 5-dimethylphenyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3j)



Ausbeute: 336 mg (88 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 149 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 9.51$ (s, 1H, 9-H), 8.23 (dt, $J = 8.4 / 0.8$ Hz, 1H, 6-H), 7.87 - 7.83 (ddd, $J = 8.8 / 7.2 / 0.8$ Hz, 2-H), 7.61 - 7.57 (ddd, $J = 8.4 / 7.2 / 0.7$ Hz, 1H), 7.46 (s, 1H, 13-H), 7.43 (s, 2H, 11-H, 15-H), 7.39 (dd, $J = 8.8 / 0.7$ Hz, 1H, 3-H), 4.16 (s, 3H, 18-H), 2.42 (s, 6H, 16-H, 17-H) ppm.

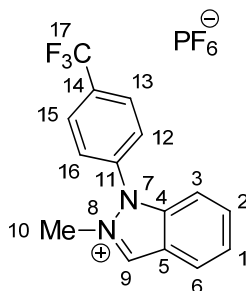
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): $\delta = 140.6$ (o, C-4), 140.3 (o, C-12, C-14), 134.9 (+, C-9), 134.0 (+, C-2), 133.7 (+, C-13), 130.6 (o, C-10), 126.3 (+, C-11, C-15), 125.4 (+, C-1), 123.4 (+, C-6), 119.2 (o, C-5), 111.1 (+, C-3), 38.6 (+, C-18), 20.8 (+, C-16, C-17) ppm.

IR (KBr): 3145, 1631, 1615, 1594, 1536, 1463, 1245, 1189, 1167, 883, 836, 593, 557 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 237.1$ [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2$, ber.: 237.1470, gef.: 237.1471.

2-Methyl-1-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3k)



Ausbeute: 351 mg (83%), farbloser Feststoff.

Smp.: 120 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.57 (s, 1H, 9-H), 8.28 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 6-H), 8.22 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 8.11 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, 12-H, 16-H), 7.90-7.86 (ddd, *J* = 8.4 / 7.0 / 0.6 Hz, 1H, 1-H), 7.65-7.61 (ddd, *J* = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.49 (dd, *J* = 8.4 / 0.6 Hz, 1H, 3-H), 4.20 (s, 3H, 10-H) ppm.

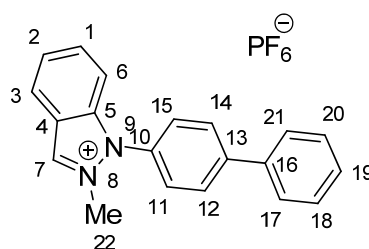
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 140.7 (o, C-4), 135.7 (+, C-9), 134.3 (o, C-11), 134.2 (+, C-2), 132.2 (o, q, *J* = 32.4 Hz, C-14), 130.4 (+, C-12, C-16), 127.9 (+, q, *J* = 3.7 Hz, C-13, C-15), 125.7 (+, C-1), 123.6 (o, q, *J* = 272.9 Hz, C-17), 123.5 (+, C-6), 119.3 (o, C-5), 111.0 (+, C-3), 38.8 (+, C-10) ppm.

IR (KBr): 3120, 1631, 1614, 1538, 1518, 1454, 1326, 1131, 933, 844, 753 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* (%) = 277.1 [M⁺].

HRMS (ESI): C₁₅H₁₂N₂F₃, ber.: 277.0953, gef.: 277.0944.

2-Methyl-1-([1,1'-biphenyl]-4-yl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3I)



Ausbeute: 309 mg (72%), farbloser Feststoff.

Smp.: 187 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ = 9.55 (s, 1H, 7-H), 8.28 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 3-H), 8.02-8.09 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.94-7.92 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.90-7.84 (m, 3H, 2-H, 17-H, 21-H), 7.62 (ddd, *J* = 8.6 / 7.1 / 0.6 Hz, 1H, 1-H), 7.59-7.55 (m, 2H, 18-H, 20-H), 7.51-7.46 (m, 2H, 19-H, 6-H), 4.21 (s, 3H, 22-H) ppm.

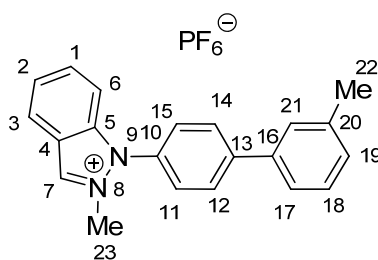
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-d₆): δ = 143.8 (o, C-13), 140.7 (o, C-5), 138.3 (o, C-16), 134.9 (+, C-7), 134.0 (+, C-1), 129.8 (o, C-10), 129.6 (+, C-11, C-15), 129.2 (+, C-18, C-20), 128.7 (+, C-17, C-21), 128.6 (+, C-19), 127.1 (+, C-12, C-14), 125.4 (+, C-2), 123.3 (+, C-6), 119.2 (o, C-4), 111.0 (+, C-6), 38.6 (+, C-22) ppm.

IR (ATR): 3126, 1627, 1489, 1449, 1360, 1164, 1010, 822, 778, 753, 728, 582, 555 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 285.1 [M⁺].

HRMS (ESI): C₂₀H₁₇N₂, ber.: 285.1392, gef.: 285.1392.

2-Methyl-1-(3'-methyl-[1,1'-biphenyl]-4-yl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3m)



Ausbeute: 257 mg (58%), farbloser Feststoff.

Smp.: 97 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.55 (s, 1H, 7-H), 8.28 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, 3-H), 8.09 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, 12-H, 14-H), 7.93-7.86 (m, 3H, 1-H, 11-H, 15-H), 7.66 (s, 1H, 21-H), 7.64-7.60 (m, 2H, 2-H, 18-H), 7.47-7.43 (m, 2H, 6-H, 17-H), 7.30 (d, *J* = 7.5 Hz, 1H, 19-H), 4.21 (s, 3H, 23-H), 2.43 (s, 3H, 22-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 144.0 (o, C-16), 140.7 (o, C-5), 138.4 (o, C-13), 138.2 (o, C-20), 134.9 (+, C-7), 134.0 (+, C-1), 129.7 (o, C-10), 129.6 (+, C-12, C-14), 129.2 (+, C-18), 129.1 (+, C-21), 128.6 (+, C-11, C-15), 127.8 (+, C-19), 125.4 (+, C-2), 124.2 (+, C-17), 123.3 (+, C-3), 119.2 (o, C-4), 111.0 (+, C-6), 38.6 (+, C-23), 21.1 (+, C-22) ppm.

IR (KBr): 1629, 1515, 1486, 1360, 1167, 823, 749, 591, 580, 555, 429 cm⁻¹.

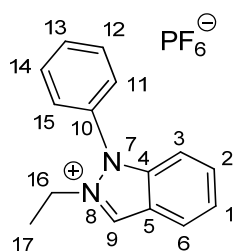
MS (ESI): *m/z* = 299.1 [M⁺].

HRMS (ESI): C₂₁H₁₉N₂, ber.: 299.1548, gef.: 299.1548.

4.2.2 Ethylierung von 1-Aryl-1*H*-indazolen mit Diethylsulfat.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1mmol 1-Aryl-1*H*-indazol wurden in 20 mL Xylol gelöst und 0.52 mL (4 mmol) Diethylsulfat zugegeben. Es wurde 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Es schied sich eine braune viskose Flüssigkeit ab. Das Xylol wurde mit einer Pipette entfernt und die zurückbleibende viskose Flüssigkeit wurde in 20 mL Wasser gelöst und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Danach wurde eine Lösung von 163 mg (1.0 mmol) Ammoniumhexafluorophosphat in 1 mL Wasser zu dem Filtrat gegeben. Ein weißer Niederschlag zeigte den erfolgreichen Anionenaustausch an. Das Wasser wurde mit einer Pipette entfernt und der zurückbleibende Feststoff wurde mit wenig Diethylether gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Es wurden weiße Kristalle erhalten.

2-Ethyl-1-phenyl-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3n)

Ausbeute: 187 mg (51%), farbloser Feststoff.

Smp.: 143 °C.

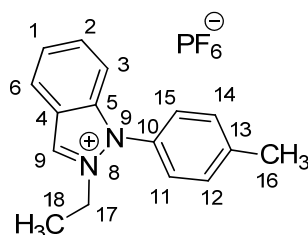
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.62 (s, 1H, 9-H), 8.24 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 6-H), 7.89-7.79 (m, 6H, 2-H, 11-H, 12-H, 13-H, 14-H, 15-H), 7.62 (ddd, *J* = 8.4 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), 7.36 (dd, *J* = 8.6 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 4.48 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, 16-H), 1.45 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 141.0 (o, C-4), 134.1 (+, C-9), 133.6 (+, C-2), 132.5 (+, C-13), 130.9 (o, C-10), 130.8 (+, C-12, C-14), 129.1 (+, C-11, C-15), 125.5 (+, C-1), 123.3 (+, C-6), 119.2 (o, C-5), 110.9 (+, C-3), 46.9 (-, C-16), 13.7 (+, C-17) ppm.

IR (KBr): 3148, 3114, 3069, 2991, 2948, 1987, 1632, 1537, 1494, 1447, 1396, 1240, 1158, 883, 835, 759, 691, 558 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 223.1 [*M*⁺].

HRMS (ESI): C₁₅H₁₆N₂, ber.: 224.1313, gef.: 224.1310.

2-Ethyl-1-(p-tolyl)-1H-indazolium-hexafluorophosphat (3o)

Ausbeute: 245 mg (64%), farbloser Feststoff.

Smp.: 135 °C.

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 9.59 (s, 1H, 9-H), 8.23 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H, 6-H), 7.86 (ddd, *J* = 8.7 / 7.1 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.74-7.72 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.63-7.59 (m, 3H, 1-H, 12-H, 14-H), 7.35 (dd, *J* = 8.7 / 0.7 Hz, 1H, 3-H), 4.46 (q, *J* = 7.2 Hz, 2H, 17-H), 2.51 (s, 3H, 16-H), 1.44 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, 18-H) ppm.

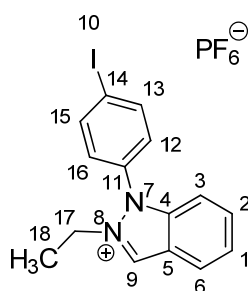
^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 142.7 (o, C-13), 141.1 (o, C-4), 134.0 (+, C-9), 133.4 (+, C-2), 131.2 (+, C-12, C-14), 128.9 (+, C-11, C-15), 128.2 (o, C-10), 125.4 (+, C-1), 123.2 (+, C-6), 119.2 (o, C-5), 110.9 (+, C-3), 46.8 (-, C-17), 21.0 (+, C-16), 13.8 (+, C-18) ppm.

IR (ATR): 3166, 2991, 1627, 1536, 1513, 1364, 1238, 1211, 1127, 1036, 873, 741, 555 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 237.1 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2$, ber.: 237.1392, gef.: 237.1392.

2-Ethyl-1-(4-iodphenyl)-1H-indazolium-hexafluorosphat (**3p**)



Ausbeute: 372 mg (75%), farbloser Feststoff.

Smp.: 201 $^{\circ}\text{C}$.

^1H -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ = 9.61 (s, 1H, 9-H), 8.23 (dt, J = 8.6 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 8.19 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 7.86 (ddd, J = 8.6 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.65 (d, J = 8.6 Hz, 2H, 12-H, 16-H), 7.61 (ddd, J = 8.6 / 7.0 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.42 (dd, J = 8.6 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 4.47 (q, J = 7.2 Hz, 2H, 17-H), 1.45 (t, J = 7.2 Hz, 3H, 18-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, DMSO- d_6): δ = 141.0 (o, C-4), 139.7 (+, C-13, C-15), 134.1 (+, C-9), 133.9 (+, C-2), 131.1 (+, C-12, C-16), 130.6 (o, C-11), 125.6 (+, C-1), 123.3 (+, C-6), 119.3 (o, C-5), 110.0 (+, C-3), 100.4 (o, C-14), 50.0 (-, C-17), 13.8 (+, C-18) ppm.

IR (KBr): 3142, 2989, 1628, 1487, 1448, 1396, 1366, 1012, 923, 882, 761, 558 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 349.0 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{I}$, ber.: 349.0202, gef.: 349.0205.

4.3 Versuche zu Kapitel 2.3

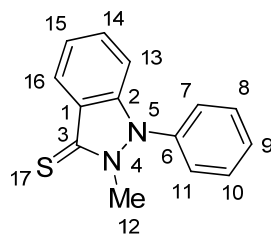
4.3.1 Abfangreaktion von 1-Aryl-1H-indazol-3-yliden mit Schwefel

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol Indazoliumsalz (**3a**: 354mg; **3n**: 368 mg), 2 mmol Schwefel (64 mg) und 1.2 mmol Kalium-*tert.*-butanolat (124 mg) wurden in 20 mL Toluol gelöst und 3 Stunden unter

Rückfluß erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1.

2-Methyl-1-phenyl-1H-indazol-3(2H)-thion (4a)



Ausbeute: 67 mg (28%), gelber Feststoff.

Smp.: 115-117 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 16-H), 7.52-7.41 (m, 4H, 8-H, 9-H, 10-H, 14-H), 7.25-7.18 (m, 3H, 7-H, 11-H, 15-H), 6.95 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 13-H), 3.70 (s, 3H, 12-H) ppm.

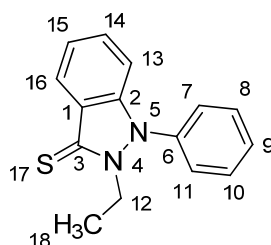
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 172.9 (o, C-3), 144.8 (o, C-2), 137.4 (o, C-6), 132.3 (+, C-14), 130.4 (+, C-8, C-10), 129.9 (+, C-9), 127.1 (+, C-7, C-11), 127.0 (o, C-1), 125.2 (+, C-16), 123.2 (+, C-15), 110.6 (+, C-13), 33.7 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3062, 3046, 3017, 2926, 1610, 1592, 1481, 1456, 1345, 1321, 1286, 1196, 1146, 1122, 1084, 1014, 749, 741, 694, 544, 493, 438 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 241.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₄H₁₃N₂S, ber.: 241.0799, gef.: 241.0798.

2-Ethyl-1-phenyl-1H-indazol-3(2H)-thion (4b)



Ausbeute: 50 mg (20%), gelber Feststoff.

Smp.: 90-92 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.12 (d, J = 8.0 Hz, 1H, 16-H), 7.59-7.47 (m, 4H, 8-H, 9-H, 10-H, 14-H), 7.32-7.24 (m, 3H, 7-H, 11-H, 15-H), 7.00 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 13-H), 4.38 (q, J = 7.1 Hz, 2H, 12-H), 1.25 (t, J = 7.1 Hz, 3H, 18-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 172.8 (o, C-3), 145.7 (o, C-2), 137.7 (o, C-6), 132.3 (+, C-14), 130.3 (+, C-8, C-10), 129.9 (+, C-9), 127.3 (o, C-1), 127.2 (+, C-7, C-11), 125.2 (+, C-16), 123.2 (+, C-15), 110.9 (+, C-13), 41.1 (-, C-12), 12.9 (+, C-18) ppm.

IR (ATR): 3045, 3031, 2978, 2950, 2932, 1612, 1588, 1491, 1457, 1306, 1276, 1150, 1033, 977, 840, 748, 698, 609, 490 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 255.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

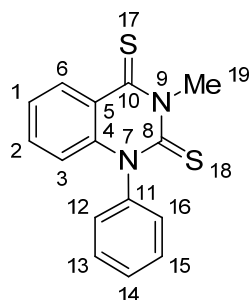
HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}$, ber.: 255.0956, gef.: 255.0958.

4.3.2 Abfangreaktion von 1-Aryl-1*H*-indazol-3-yliden mit Kohlenstoffdisulfid

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

38 mg (0.5 mmol) Kohlenstoffdisulfid wurden zu einer Lösung von 1.0 mmol 1-Aryl-1*H*-indazoliumsals **3a-f** sowie **3o-p** in 20 mL abs. THF gegeben. 0.6 mL 2M Lösung von *n*-BuLi in Cyclohexan wurden langsam tropfenweise bei Raumtemperatur zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde noch 3 Stunden gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1. Die Ausbeute wurde auf Basis des Kohlenstoffdisulfids berechnet.

3-Methyl-1-phenylchinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithion (**5a**)



Ausbeute: 88 mg (62%), gelber Feststoff.

Smp.: 195 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.71 (dd, J = 8.1 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.65-7.54 (m, 3H, 13-H, 14-H, 15-H), 7.44 (ddd, J = 8.3 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.30-7.25 (m, 3H, 1-H, 12-H, 16-H), 6.41 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 3-H), 4.47 (s, 3H, 19-H) ppm.

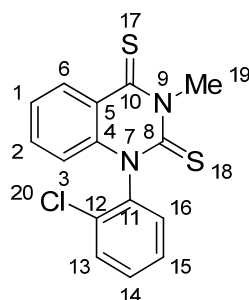
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 188.6 (o, C-10), 175.0 (o, C-8), 141.4 (o, C-11), 137.5 (o, C-4), 134.5 (+, C-2), 133.4 (+, C-6), 130.6 (+, C-13, C-15), 129.3 (+, C-14), 128.7 (+, C-12, C-16), 125.4 (+, C-1), 124.3 (o, C-5), 116.9 (+, C-3), 44.8 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 1582, 1461, 1383, 1346, 1287, 1183, 1153, 1142, 1068, 1038, 762, 745, 695, 617, 504, 443 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 284.1 (100) [M^+], 251.1 (42), 91.0 (67).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{S}_2$, ber.: 285.0520, gef.: 285.0509.

1-(2-Chlorphenyl)-3-methylchinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5b)



Ausbeute: 61 mg (38%), gelber Feststoff.

Smp.: 160-162 $^{\circ}\text{C}$.

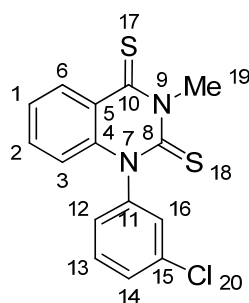
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.71 (dd, J = 8.2 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.66-7.64 (m, 1H, 13-H), 7.53-7.45 (m, 3H, 2-H, 14-H, 15-H), 7.34-7.28 (m, 2H, 1-H, 16-H), 6.34 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 3-H), 4.48 (s, 3H, 19-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 188.5 (o, C-10), 174.1 (o, C-8), 138.3 (o, C-11), 136.4 (o, C-4), 134.9 (+, C-2), 133.7 (+, C-6), 132.9 (o, C-12), 131.4 (+, C-13), 130.8 (+, C-15), 130.4 (+, C-16), 129.0 (+, C-14), 125.7 (+, C-1), 124.2 (o, C-5), 115.9 (+, C-3), 44.7 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 2955, 2927, 2869, 1683, 1584, 1518, 1460, 1378, 1294, 1070, 1037, 948, 752, 741, 694, 649, 619, 460 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 318.0 (6) [M^+], 307.1 (8), 283.0 (100).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{S}_2\text{Cl}$, ber.: 319.0130, gef.: 319.0130.

1-(3-Chlorophenyl)-3-methylchinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5c):

Ausbeute: 64 mg (40%), gelber Feststoff.

Smp.: 217 °C.

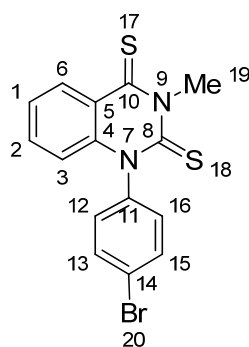
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (dd, *J* = 8.3 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.59-7.53 (m, 2H, 13-H, 14-H), 7.47 (ddd, *J* = 8.3 / 7.2 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.32-7.28 (m, 2H, 1-H, 16-H), 7.18 (ddd, *J* = 6.9 / 2.2 / 2.0 Hz, 1H, 12-H), 6.42 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, 3-H), 4.46 (s, 3H, 19-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 188.4 (o, C-10), 174.8 (o, C-8), 142.1 (o, C-11), 137.1 (o, C-15), 136.1 (o, C-4), 134.7 (+, C-2), 133.6 (+, C-6), 131.5 (+, C-16), 129.7 (+, C-13), 129.2 (+, C-12), 127.2 (+, C-14), 125.6 (+, C-1), 124.2 (o, C-5), 116.6 (+, C-3), 44.7 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 1580, 1460, 1383, 1319, 1290, 1247, 1207, 1037, 1001, 743 687, 620, 456 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 318.1 (100) [M⁺], 285.1 (30), 125.0 (59).

HRMS (ESI): C₁₅H₁₂N₂S₂Cl, ber.: 319.0130, gef.: 319.0129.

1-(4-Bromophenyl)-3-methylchinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5d):

Ausbeute: 80 mg (44%), gelber Feststoff.

Smp.: 168-170 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (dd, J = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.77-7.73 (m, 2H, 13-H, 15-H), 7.46 (ddd, J = 8.5 / 7.1 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.29 (ddd, J = 8.0 / 7.1 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.16-7.13 (m, 2H, 12-H, 16-H), 6.42 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 3-H), 4.45 (s, 3H, 19-H) ppm.

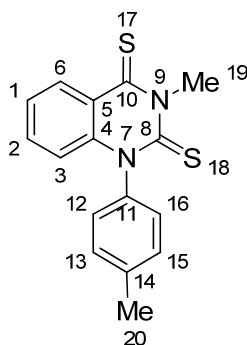
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 188.4 (o, C-10), 174.8 (o, C-8), 140.3 (o, C-11), 137.2 (o, C-4), 134.6 (+, C-2), 134.0 (+, C-13, C-15), 133.6 (+, C-6), 130.5 (+, C-12, C-16), 125.6 (+, C-1), 124.3 (o, C-5), 123.4 (o, C-14), 116.6 (+, C-3), 44.8 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 3049, 1681, 1581, 1485, 1462, 1382, 1292, 1275, 1064, 1036, 1013, 816, 760, 752, 744, 633, 506 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 364.0 (100) [M⁺] (⁸¹Br), 250.1 (63), 170.9 (67).

HRMS (ESI): C₁₅H₁₂N₂S₂Br, ber.: 362.9625, gef.: 362.9634.

3-Methyl-1-(p-tolyl)chinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5e):



Ausbeute: 70 mg (47%), gelber Feststoff.

Smp.: 243-244 °C (Zersetzung).

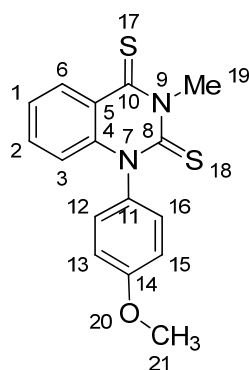
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.73 (dd, J = 8.2 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.46 (ddd, J = 8.5 / 7.2 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.45 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 7.30 (ddd, J = 8.2 / 7.2 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.16 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 12-H, 16-H), 6.49 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 3-H), 4.51 (s, 3H, 19-H), 2.52 (s, 3H, 20-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 188.6 (o, C-10), 175.1 (o, C-8), 139.5 (o, C-14), 138.9 (o, C-11), 137.6 (o, C-4), 134.5 (+, C-2), 133.3 (+, C-6), 131.3 (+, C-13, C-15), 128.3 (+, C-12, C-16), 125.4 (+, C-1), 124.3 (o, C-5), 117.1 (+, C-3), 44.9 (+, C-19), 21.5 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 1584, 1465, 1385, 1348, 1293, 1270, 1246, 1193, 1172, 1155, 1143, 1086, 1069, 1036, 1023, 966, 807, 795, 756, 741, 715, 644, 629, 506, 436 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 298.2 (100) [M⁺], 265.2 (43), 105.1 (98).

HRMS (ESI): C₁₆H₁₅N₂S₂, ber.: 299.0677, gef.: 299.0675.

3-Methyl-1-(4-methoxyphenyl)chinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5f):

Ausbeute: 47 mg (30%), gelber Feststoff.

Smp.: 186-188 °C.

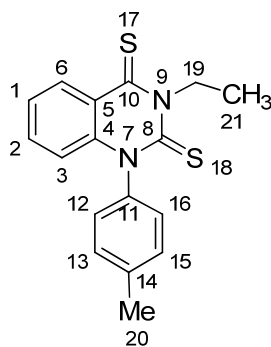
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.70 (dd, *J* = 8.3 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.45 (ddd, *J* = 8.5 / 7.1 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.27 (ddd, *J* = 8.3 / 7.1 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.17-7.15 (m, 2H, 12-H, 16-H), 7.13-7.10 (m, 2H, 13-H, 15-H), 6.49 (d, *J* = 8.5 Hz, 1H, 3-H), 4.48 (s, 3H, 19-H), 3.91 (s, 3H, 21-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 188.5 (o, C-10), 175.3 (o, C-8), 159.8 (o, C-14), 137.8 (o, C-4), 134.5 (+, C-2), 134.0 (o, C-11), 133.3 (+, C-6), 129.5 (+, C-12, C-16), 125.3 (+, C-1), 124.2 (o, C-5), 117.0 (+, C-3), 115.6 (+, C-13, C-15), 55.5 (+, C-21), 44.9 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 2999, 2955, 2833, 1599, 1584, 1506, 1461, 1379, 1288, 1242, 1206, 1154, 1065, 1026, 865, 794, 646, 526, 440 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 314.1 (24) [M⁺], 281.1 (7), 175.0 (6), 121.0 (100).

HRMS (ESI): C₁₆H₁₅N₂OS₂, ber.: 315.0626, gef.: 315.0624.

3-Ethyl-1-(p-tolyl)chinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5g):

Ausbeute: 56 mg (36%), gelber Feststoff.

Smp.: 148-151 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.77 (dd, J = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.48-7.45 (m, 3H, 2-H, 13-H, 15-H), 7.30 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.18 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 12-H, 16-H), 6.47 (d, J = 8.5 Hz, 1H, 3-H), 5.45(bs, 2H, 19-H), 2.54 (s, 3H, 20-H), 1.55 (t, J = 6.9 Hz, 3H, 21-H) ppm.

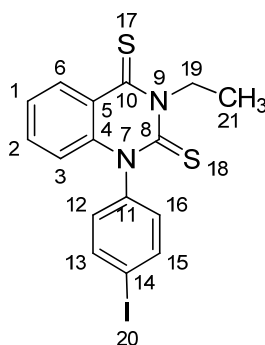
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 187.4 (o, C-10), 174.4 (o, C-8), 139.4 (o, C-14), 138.8 (o, C-11), 137.6 (o, C-4), 134.5 (+, C-2), 133.5 (+, C-6), 131.3 (+, C-13, C-15), 128.3 (+, C-12, C-16), 125.3 (+, C-1), 124.3 (o, C-5), 117.0 (+, C-3), 51.5 (-, C-19), 21.5 (+, C-20), 10.7 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): 2963, 2925, 2868, 1598, 1585, 1507, 1482, 1461, 1381, 1349, 1332, 1278, 1262, 1218, 1180, 1155, 1086, 810, 763, 745, 715, 641, 539 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 312.2 (56) [M^+], 279.2 (17), 251.2 (35), 194.1 (12), 119.1 (100).

HRMS (ESI): $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}_2$, ber.: 313.0833, gef.: 313.0832.

3-Ethyl-1-(4-iodphenyl)chinazolin-2,4(1H,3H)-dithion (5h):



Ausbeute: 74 mg (35%), gelber Feststoff.

Smp.: 183-186 $^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.76 (dd, J = 8.3 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 8.01-7.99 (m, 2H, 13-H, 15-H), 7.49 (ddd, J = 8.5 / 7.1 / 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.32 (ddd, J = 8.3 / 7.1 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), 7.07-7.05 (m, 2H, 12-H, 16-H), 6.44 (dd, J = 8.5 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 5.41(bs, 2H, 19-H), 1.53 (t, J = 6.9 Hz, 3H, 21-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 187.3 (o, C-10), 174.0 (o, C-8), 141.0 (o, C-11), 139.9 (+, C-13, C-15), 137.2 (o, C-4), 134.6 (+, C-2), 133.7 (+, C-6), 130.7 (+, C-12, C-16), 125.6 (+, C-1), 124.3 (o, C-5), 116.6 (+, C-3), 95.0 (o, C-14), 51.4 (-, C-19), 10.6 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): 2967, 2925, 2863, 1587, 1483, 1460, 1371, 1349, 1331, 1278, 1258, 1217, 1085, 1070, 1005, 806, 787, 758, 707, 631, 502 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 424.1 (100) [M^+], 363.1 (32), 231.1 (53).

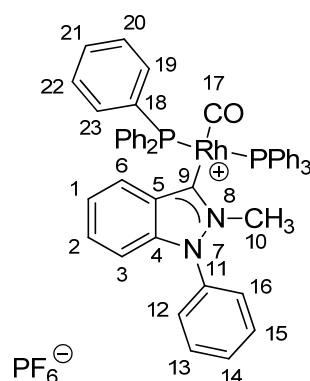
HRMS (ESI): $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{S}_2\text{I}$, ber.: 424.9643, gef.: 424.9649.

4.3.3 Abfangreaktion von 1-Aryl-1*H*-indazol-3-yliden mit einem Rhodiumkomplex

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

138 mg (0.2 mmol) Carbonylbis(triphenylphosphin)rhodium(I)chlorid und 0.2 mmol 1-Aryl-1*H*-indazoliumsalz wurden in 20 mL abs. THF gelöst und auf -80 °C gekühlt. Nach der Kühlung wurden 0.1 mL 2M Lösung Kalium-*tert*-pentoxid in THF langsam tropfenweise zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur über Nacht weiter gerührt. Es bildete sich ein gelber Niederschlag. Das Lösungsmittel wurde mit einer Pipette entfernt und der zurückgebliebene Niederschlag wird mit 2 mL Ethylacetat gewaschen und unter Vakuum getrocknet.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-phenyl-1H-indazol-3-yliden)-rhodium hexafluorophosphat (6a) (I)-



Ausbeute: 73 mg (36%), gelber Feststoff.

Smp.: 240 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.67 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, 6-H), 7.62-7.60 (m, 3H, 13-H, 14-H, 15-H), 7.56 - 7.39 (m, 30H, PPh₃-H), 7.42 (ddd, *J* = 8.4 / 7.1 / 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.04-6.97 (m, 3H, 1-H, 12-H, 16-H), 6.77 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 3-H), 3.23 (s, 3H, 10-H) ppm.

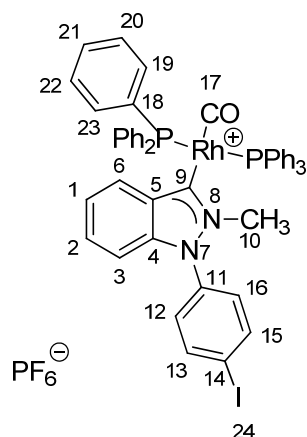
¹³C-NMR (150 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 191.8 (o, dt, *J* = 59.7 / 14.5 Hz, C-17), 186.1 (o, dt, *J* = 37.6 / 16.5 Hz, C-9), 139.2 (o, C-4), 133.5 (+, t, *J* = 6.0 Hz, 12C, C-19, C-23), 132.4 (o, t, *J* = 23.0 Hz, 6C, C-18), 132.3 (o, C -11), 132.1 (+, C-2), 131.0 (+, 6C, C-21), 130.9 (+, C-14), 130.3 (+, C13, C-15), 128.9 (+, t, *J* = 4.3 Hz, 12C, C-20, C-22), 128.7 (o, C-5), 127.7 (+, C-12, C-16), 126.2 (+, C-6), 122.2 (+, C-1), 109.6 (+, C-3), 40.2 (+, C -10) ppm.

IR (ATR): 2009, 1498, 1479, 1436, 1308, 1095, 861, 833, 741, 641, 557, 498 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 863.0 [M⁺].

HRMS (ESI): C₅₁H₄₂N₂OP₂Rh, ber.: 863.1827, gef.: 863.1827.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-(4-iodphenyl)-1H-indazol-3-yliden)rhodium (I)-hexafluorophosphat (6b)



Ausbeute: 100 mg (44%), gelber Feststoff.

Smp.: 198 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.97 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 7.66 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 6-H), 7.55-7.39 (m, 31H, 2-H, PPh₃-H), 7.02 (dd, *J* = 8.4 / 7.0 Hz, 1H, 1-H), 6.82-6.77 (m, 3H, 3-H, 12-H, 16-H), 3.25 (s, 3H, 10-H) ppm.

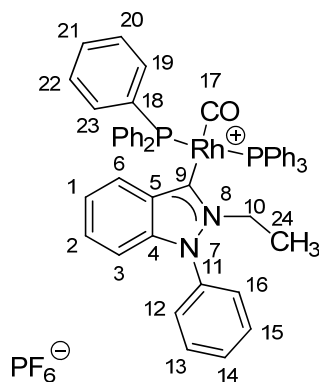
¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 191.4 (o, C-17), 185.9 (o, C-9), 139.2 (+, C-13, C-15), 139.0 (o, C-4), 133.4 (+, t, *J* = 6.6 Hz, 12C, C-19, C-23), 132.3 (o, t, *J* = 23.0 Hz, 6C, C-18), 132.1 (+, C-, 131.9 (o, C-11), 131.0 (+, 6C, C-21), 129.5 (+, C-12, C-16), 128.8 (+, t, *J* = 4.9 Hz, 12C, C-20, C-22), 128.4 (o, C-5), 126.2 (+, C-6), 122.3 (+, C-1), 109.6 (+, C-3), 97.8 (o, C-14), 40.2 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): 3053, 1994, 1615, 1571, 1479, 1434, 1305, 1152, 1092, 831, 692, 599 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 989.0 [M⁺].

HRMS (ESI): C₅₁H₄₁N₂OP₂RhI, ber.: 989.0794, gef.: 989.0797.

Carbonylbis(triphenylphosphin)(2-ethyl-1-phenyl-1H-indazol-3-yliden)-rhodium(I)-hexafluor-phosphat (6c)



Ausbeute: 111 mg (54%), gelber Feststoff.

Smp.: 212 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.54-7.34 (m, 35H, 2-H, 6-H, 13-H, 14-H, 15-H, PPh₃-H), 6.92 (ddd, J = 8.4 / 7.1 / 0.5 Hz, 1H, 1-H), 6.76-6.71 (m, 3H, 3-H, 12-H, 16-H), 3.93 (q, J = 7.3 Hz, 2H, 10-H), 0.57 (t, J = 7.3 Hz, 3H, 24-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 191.3 (o, C-17), 186.6 (o, C-9), 140.5 (o, C-4), 133.8 (+, t, J = 6.5 Hz, 12C, C-19, C-23), 133.3 (o, C-11), 132.5 (o, t, J = 23.0 Hz, 6C, C-18), 132.1 (+, C-2), 131.4 (+, C-14), 131.0 (+, 6C, C-21), 130.6 (+, C-13, C-15), 129.5 (o, C-5), 128.8 (+, t, J = 5.0 Hz, 12C, C-20, C-22), 128.1 (+, C-12, C-16), 126.9 (+, C-6), 122.6 (+, C-1), 109.5 (+, C-3), 49.2 (-, C-10), 13.8 (+, C-24) ppm.

IR (ATR): 3058, 1974, 1497, 1437, 1306, 1119, 1091, 829, 744, 721, 693, 556, 514, 496 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 877.2 [M⁺].

HRMS (ESI): C₅₂H₄₄N₂OP₂Rh, ber.: 877.1984, gef.: 877.1984.

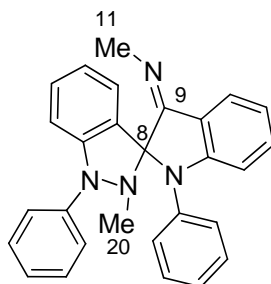
4.4 Versuche zu Kapitel 2.4

4.4.1 Dimerisierung von 1-Aryl-1H-indazol-3-yliden

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 2.0 mmol Indazoliumsalz **3a-d** in 20 mL abs. THF wird auf -80 °C gekühlt. Nach der Kühlung wurden 1.2 mL 2M Lösung von Kalium-2-methylbutan-2-olat in THF langsam tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde weitere 30 Minuten bei -80 °C gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde zweimal mit je 20 mL Petrolether extrahiert. Die Extrakte wurden zusammengeführt und der Petrolether unter Vakuum entfernt. Das zurückbleibende Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (Laufmittel: Methanol) gereinigt und unter Vakuum getrocknet.

(*Z*)-*N*-(2-Methyl-1,1'-diphenyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-ylidene)methanamin (**7a**)



Ausbeute: 152 mg (37%), farbloser Feststoff.

Smp.: 75 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (dd, J = 7.5 / 0.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.29-7.25 (m, 2H, Ar-H), 7.23-7.06 (m, 9H, Ar-H), 6.96 (dd, J = 8.6 / 1.2 Hz, 2H, Ar-H), 6.89-6.83 (m, 2H, Ar-H), 6.71 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.58 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 3.27 (s, 3H, 11-H), 2.60 (s, 3H, 20-H) ppm.

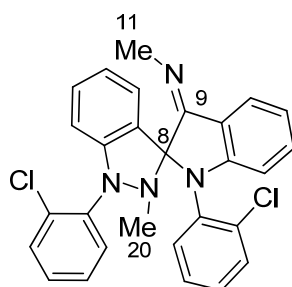
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 166.5 (o, C-9), 153.5 (o), 149.0 (o), 145.8 (o), 140.7 (o), 133.0 (+), 129.4 (+), 129.1 (+), 129.0 (+), 127.6 (+), 125.8 (+), 125.7 (+), 124.9 (o), 124.5 (+), 123.7 (+), 123.5 (o), 122.5 (+), 121.9 (+), 119.2 (+), 110.1 (+), 109.5 (+), 91.8 (o, C-8), 39.8 (+, C-11), 35.1(+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3051, 2952, 2891, 2855, 1655, 1605, 1590, 1450, 1354, 1312, 1271, 1191, 1151, 1000, 922, 856, 697, 681, 480 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 417.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₈H₂₅N₄, ber.: 417.2079, gef.: 417.2075.

(Z)-*N*-(1,1'-Bis(2-chlorphenyl)-2-methyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin (**7b**)



Ausbeute: 232 mg (48%), farbloser Feststoff.

Smp.: 97 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.70 (dd, J = 7.5 / 0.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.56 (dd, J = 8.1 / 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.40 (dd, J = 8.1 / 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.35 (d, J = 7.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.29-7.23 (m, 2H, Ar-H), 7.17 (ddd, J = 7.9 / 7.2 / 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.08 (ddd, J = 7.4 / 7.6 / 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.01 (d, J = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.92 (ddd, J = 7.7 / 7.6 / 1.4 Hz, 1H, Ar-H), 6.83 (ddd, J = 7.8 / 7.4 / 0.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.73 (dd, J = 8.1 / 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.38 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.27 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.22 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.15 (dd, J = 8.1 / 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 3.23 (s, 3H, 11-H), 2.64 (s, 3H, 20-H) ppm.

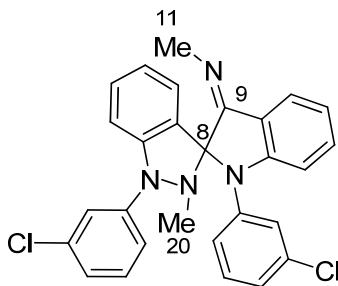
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.9 (o, C-9), 152.2 (o), 147.9 (o), 143.9 (o), 136.4 (o), 136.0 (o), 132.9 (+), 132.8 (+), 132.1 (o), 130.5 (+), 129.7 (+), 129.6 (+), 128.3 (+), 128.0 (+), 127.5 (+), 126.9 (+), 126.1 (+), 125.2 (o), 123.8 (+), 122.7 (+), 122.1 (+), 121.3 (o), 118.7 (+), 111.4 (+), 108.2 (+), 92.8 (o, C-8), 40.0 (+, C-11), 37.3 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 2954, 2922, 1656, 1604, 1583, 1483, 1462, 1442, 1368, 1313, 1245, 1062, 1028, 931, 770, 739, 724, 665, 603, 446 cm⁻¹.

MS (ESI): $m/z = 485.0 [M+H]^+$.

HRMS (ESI): $C_{28}H_{23}N_4Cl_2$, ber.: 485.1300, gef.: 485.1302.

(Z)-N-(1,1'-Bis(3-chlorophenyl)-2-methyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin (7c)



Ausbeute: 146 mg (30%), farbloser Feststoff.

Smp.: 77 °C.

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 7.70$ (d, $J = 7.4$ Hz, 1H, Ar-H), 7.33-7.29 (m, 1H, Ar-H), 7.26 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 7.17-7.10 (m, 6H, Ar-H), 7.04 7.02 (m, 1H, Ar-H), 6.93-6.89 (m, 4H, Ar-H), 6.77 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, Ar-H), 6.66 (d, $J = 8.3$ Hz, 1H, Ar-H), 3.25 (s, 3H, 11-H), 2.59 (s, 3H, 20-H) ppm.

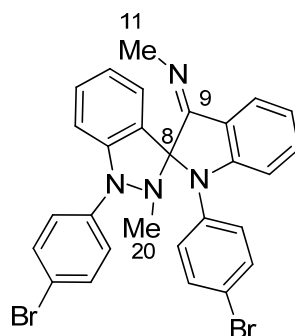
^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 165.6$ (o, C-9), 152.5 (o), 148.3 (o), 146.9 (o), 142.1 (o), 135.0 (o), 134.5 (o), 133.1 (+), 130.1 (+), 129.9 (+), 129.8 (+), 127.1 (+), 126.1 (+), 125.9 (+), 124.9 (o), 124.0 (+), 123.9 (o), 123.7 (+), 122.7 (+), 122.5 (+), 120.0 (+), 110.2 (+), 109.8 (+), 91.7 (o, C-8), 39.8 (+, C-11), 35.3 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3060, 2956, 2891, 2858, 1656, 1585, 1460, 1426, 1389, 1311, 1289, 997, 743, 716, 703, 687, 424 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 485 [M+H]^+$.

HRMS (ESI): $C_{28}H_{23}N_4Cl_2$, ber.: 485.1300, gef.: 485.1308.

(Z)-N-(1,1'-Bis(4-bromphenyl)-2-methyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin (**7d**)



Ausbeute: 173 mg (30%), farbloser Feststoff.

Smp.: 102 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.68 (dd, *J* = 7.6 / 0.9 Hz, 1H, Ar-H), 7.44-7.40 (m, 2H, Ar-H), 7.34-7.31 (m, 2H, Ar-H), 7.30-7.26 (m, 1H, Ar-H), 7.15-7.10 (m, 2H, Ar-H), 6.95-6.88 (m, 4H, Ar-H), 6.85-6.82 (m, 2H, Ar-H), 6.69 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 6.57 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 3.23 (s, 3H, 11-H), 2.55 (s, 3H, 20-H) ppm.

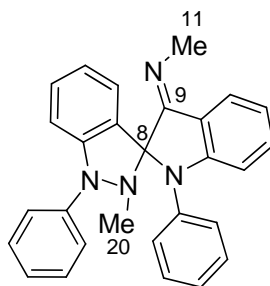
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 165.7 (o, C-9), 152.9 (o), 148.5 (o), 144.9 (o), 139.9 (o), 133.1 (+), 132.3 (+), 132.2 (+), 129.7 (+), 129.0 (+), 126.0 (+), 124.9 (o), 123.7 (+), 123.6 (o), 122.7 (+), 122.6 (+), 119.8 (+), 119.1 (o), 119.0 (o), 110.3 (+), 109.5 (+), 91.7 (o), 39.8 (+, C-11), 35.2 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3016, 2951, 2891, 1656, 1604, 1583, 1482, 1463, 1351, 1311, 1193, 1153, 1069, 812, 716, 496 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 573 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₈H₂₃N₄Br₂, ber.: 573.0289, gef.: 573.0292.

(E)-N-(2-Methyl-1,1'-diphenyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin (**8a**)



Ausbeute: 106 mg (25%), farbloser Feststoff.

Smp.: 80 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, J = 7.5 Hz, 1H, Ar-H), 7.30-7.27 (m, 1H, Ar-H), 7.25-7.21 (m, 2H, Ar-H), 7.19-7.13 (m, 6H, Ar-H), 7.10-7.06 (m, 2H, Ar-H), 6.97-6.95 (m, 2H, Ar-H), 6.91 (ddd, J = 7.4 / 7.4 / 0.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.83-6.77 (m, 2H, Ar-H), 6.62 (d, J = 8.0 Hz, 1H, Ar-H), 3.75 (s, 3H, 11-H), 2.59 (s, 3H, 20-H) ppm.

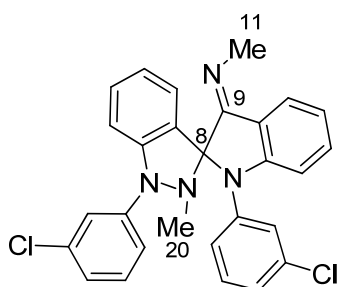
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 168.1 (o, C-9), 155.3 (o), 149.1 (o), 147.0 (o), 140.2 (o), 133.2 (+), 129.4 (o), 129.0 (+), 128.9 (+), 128.8 (+), 128.1 (+), 127.7 (+), 126.1 (+), 125.3 (+), 124.3 (+), 123.8 (+), 121.8 (+), 118.3 (o), 118.1 (+), 111.1 (+), 109.6 (+), 93.8 (o, C-8), 40.7 (+, C-11), 35.8 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3034, 2950, 2888, 2858, 1655, 1605, 1590, 1450, 1355, 1312, 1272, 1192, 1152, 999, 921, 857, 697, 681, 480 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 417.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₈H₂₅N₄, ber.: 417.2079, gef.: 417.2075.

(E)-N-(1,1'-Bis(3-chlorophenyl)-2-methyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin (8c)



Ausbeute: 146 mg (30%), farbloser Feststoff.

Smp.: 135 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.82 (d, J = 7.4 Hz, 1H, Ar-H), 7.32 (ddd, J = 7.4 / 7.2 / 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.19-7.11 (m, 6H, Ar-H), 7.06-7.00 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (ddd, J = 7.4 / 7.2 / 0.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.91-6.82 (m, 4H, Ar-H), 6.73 (d, J = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 3.75 (s, 3H, 11-H), 2.59 (s, 3H, 20-H) ppm.

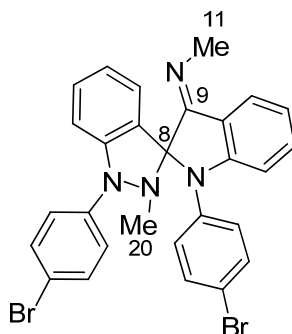
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.2 (o, C-9), 154.3 (o), 148.0 (o), 147.9 (o), 141.3 (o), 134.7 (o), 134.5 (o), 133.3 (+), 130.0 (+), 129.7 (+), 129.3 (+), 129.2 (o), 127.7 (+), 127.6 (+), 126.5 (+), 125.7 (+), 125.0 (+), 124.1 (+), 122.6 (+), 122.5 (+), 121.5 (+), 118.9 (+), 118.7 (o), 111.4 (+), 109.9 (+), 94.0 (o, C-8), 40.7 (+, C-11), 36.8 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3052, 2954, 2990, 1655, 1585, 1461, 1311, 1289, 998, 781, 743, 716, 703, 688, 445 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 485.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₈H₂₃N₄Cl₂, ber.: 485.1300, gef.: 485.1308.

(*E*)-*N*-(1,1'-Bis(4-bromphenyl)-2-methyl-1,2-dihydrospiro[indazol-3,2'-indolin]-3'-yliden)methanamin (**8d**)



Ausbeute: 155 mg (27%), farbloser Feststoff.

Smp.: 90 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 7.81 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H, Ar-H), 7.35-7.27 (m, 5H, Ar-H), 7.14-7.11 (m, 2H, Ar-H), 6.96-6.92 (m, 3H, Ar-H), 6.86-6.81 (m, 3H, Ar-H), 6.76 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 6.64 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, Ar-H), 3.74 (s, 3H, 11-H), 2.56 (s, 3H, 20-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 167.4 (o, C-9), 154.6 (o), 148.3 (o), 145.9 (o), 139.2 (o), 133.3 (+), 132.2 (+), 131.9 (+), 129.5 (+), 129.3 (+), 129.2 (o), 127.8 (+), 125.1 (+), 124.1 (+), 122.4 (+), 119.5 (o), 118.8 (+), 118.6 (o), 118.1 (o), 111.4 (+), 109.7 (+), 94.0 (o, C-8), 40.8 (+, C-11), 36.5 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3053, 2951, 2922, 2857, 1896, 1655, 1601, 1461, 1351, 1311, 1068, 1008, 745, 495 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 573.0 [M+H]⁺.

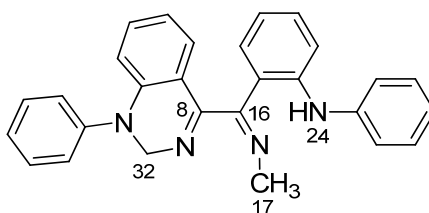
HRMS (ESI): C₂₈H₂₃N₄Br₂, ber.: 573.0289, gef.: 573.0292.

4.4.2 Umlagerung des Carbendimers zum Chinazolin-Derivat

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung von 1.0 mmol Indazolcarbendimer **13a** / **13b** / **13d** in 20 mL Xylol wurde unter Rückfluss 3 Stunden erhitzt. Danach wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Das Rohprodukt wurde mittels Säulenchromatographie (PE: EE = 3:1) gereinigt und unter Vakuum getrocknet.

2-((Methylimino)(1-phenyl-1,2-dihydrochinazolin-4-yl)methyl)-N-phenyl-anilin (**9a**)



Ausbeute: 233 mg (56 %), gelber Feststoff.

Smp.: 147 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 11.74 (bs, 1H, 24-H), 7.46-7.42 (m, 2H, Ar-H), 7.38-7.28 (m, 8H, Ar-H), 7.24-7.16 (m, 3H, Ar-H), 7.11-7.05 (m, 2H, Ar-H), 6.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.77 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 6.65 (t, *J* = 7.6 Hz, 1H, Ar-H), 5.51 (s, 2H, 32-H), 3.41 (s, 3H, 17-H) ppm.

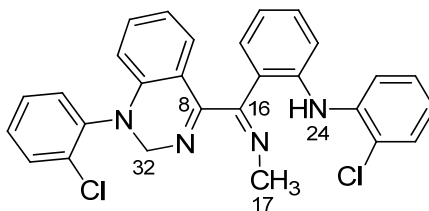
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 169.4 (o, C-16), 164.6 (o, C-8), 146.7 (o), 145.1 (o), 144.1 (o), 141.8 (o), 133.3 (+), 132.1 (+), 129.7 (+), 129.4 (+), 127.3 (+), 124.9 (+), 123.5 (+), 122.8 (+), 122.2 (+), 120.1 (+), 119.2 (o), 118.6 (o), 116.9 (+), 116.0 (+), 114.0 (+), 66.6 (-, C-32), 40.1 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 3025, 2968, 2856, 1714, 1589, 1524, 1482, 1448, 1319, 1174, 740, 693, 638, 518 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 417.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₈H₂₅N₄, ber.: 417.2079, gef.: 417.2080.

2-Chlor-N-(2-((1-(2-chlorophenyl)-1,2-dihydrochinazolin-4-yl)(methylimino)methyl)phenyl)anilin (**9b**)



Ausbeute: 364 mg (75 %), gelber Feststoff.

Smp.: 179 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 12.01 (bs, 1H, 24-H), 7.60 (dd, *J* = 8.2 / 1.6 Hz, 1H, Ar-H), 7.54 (dd, *J* = 7.8 / 1.2 Hz, 1H, Ar-H), 7.45-7.41 (m, 3H, Ar-H), 7.39-7.35 (m, 2H, Ar-H), 7.31-7.27 (m, 1H, Ar-H), 7.23-7.18 (m, 3H, Ar-H), 7.08 (dd, *J* = 7.8 / 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.92 (ddd, *J* = 7.6 / 7.6 / 1.5 Hz, 1H, Ar-H), 6.75-6.70 (m, 2H, Ar-H), 6.37 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, Ar-H), 5.46 (s, 2H, 32-H), 3.45 (s, 3H, 17-H) ppm.

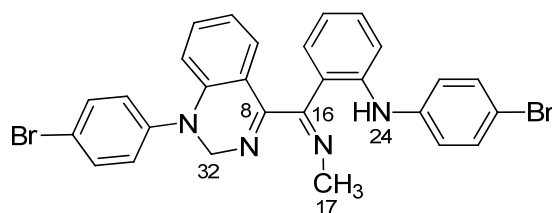
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 168.6 (o, C-16), 164.7 (o, C-8), 145.0 (o), 144.8 (o), 140.4 (o), 139.3 (o), 133.4 (+), 132.6 (o), 132.0 (+), 131.1 (+), 130.6 (+), 130.2 (+), 128.9 (+), 128.4 (+), 128.0 (+), 127.3 (+), 127.1 (+), 125.6 (o), 122.3 (+), 120.4 (o), 120.0 (+), 119.6 (+), 118.0 (+), 117.9 (o), 115.0 (+), 114.9 (+), 66.6 (-, C-32), 39.9 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 3058, 2914, 1607, 1583, 1566, 1524, 1486, 1478, 1447, 1320, 1296, 1220, 1157, 1034, 740 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 485.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Cl}_2$, ber.: 485.1300, gef.: 485.1295.

N-(4-Bromphenyl)-2-((1-(4-bromphenyl)-1,2-dihydrochinazolin-4-yl)
(methylimino)methyl)anilin (**9d**)



Ausbeute: 385 mg (67%), gelber Feststoff.

Smp.: 210 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 11.71 (bs, 1H, 24-H), 7.55-7.51 (m, 2H, Ar-H), 7.45-7.41 (m, 2H, Ar-H), 7.33-7.29 (m, 2H, Ar-H), 7.26 (ddd, J = 8.2 / 6.9 / 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 7.20-7.13 (m, 5H, Ar-H), 7.08 (dd, J = 7.8 / 1.3 Hz, 1H, Ar-H), 6.96 (d, J = 7.8 Hz, 1H, Ar-H), 6.80 (ddd, J = 7.6 / 7.6 / 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 6.67 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, Ar-H), 5.46 (d, J = 1.3 Hz, 2H, 32-H), 3.38 (s, 3H, 17-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 169.2 (o, C-16), 164.5 (o, C-8), 146.1 (o), 144.5 (o), 143.2 (o), 140.9 (o), 133.5 (+), 132.8 (+), 132.3 (+), 132.1 (+), 131.1 (+), 127.3 (+), 124.8 (+), 123.5 (+), 120.8 (+), 119.5 (o), 118.9 (o), 117.5 (o), 117.4 (+), 116.3 (+), 114.9 (o), 114.1 (+), 66.5 (-, C-32), 40.1 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 2918, 2852, 1630, 1580, 1483, 1451, 1353, 1260, 1148, 1069, 943, 839, 715, 648, 543, 465 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 573.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

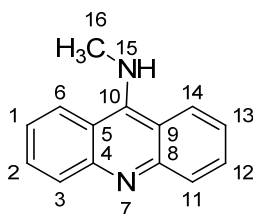
HRMS (ESI): $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_4\text{Br}_2$, ber.: 573.0289, gef.: 573.0288.

4.4.3 Umlagerung des 1-Aryl-1H-indazol-3-ylidens zu Acridin

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol 2-Alkyl-1-aryl-1*H*-indazoliumhexafluorosphat (**3a-c**, **3e** und **3g-p**) und die entsprechende Base (2 mmol K₃PO₄ für **10a-b**, **10ca/cb**, **10g-n**, 1.2 mmol K₂CO₃ für **10e** und **10o**, 1.2 mmol *t*-BuOK für **10p**) wurden in 20 mL Lösungsmittel (1,4-Dioxan für **10a-b**, **10g-k** und **10p**, Toluol für **10ca/cb**, **10e**, **10l-o**) unter Stickstoffatmosphäre 3 Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich intensiv hellgelb. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und die Reinigung des Produktes erfolgte mit Säulenchromatographie (CHCl₃: MeOH = 3:1). Es wurden hellgelbe Kristalle erhalten (Salz). Die Kristalle wurden in Wasser gelöst, wenig Triethylamin zugesetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Gelber Feststoff wurde erhalten.

N-Methylacridin-9-amin (**10a**)



Ausbeute: 181 mg (87%), gelber Feststoff.

Smp.: 171 °C (Lit^[80]: 170-171 °C).

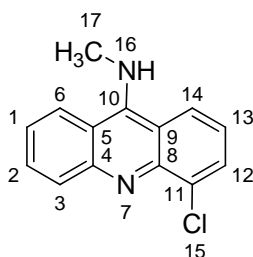
¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 8.33 (dd, *J* = 8.7 / 1.3 Hz, 2H, 6-H, 14-H), 7.82(d, *J* = 8.7 Hz, 2H, 3-H, 11-H), 7.65 (ddd, *J* = 8.7 / 6.7 / 1.3 Hz, 2H, 2-H, 12-H), 7.31 (ddd, *J* = 8.7 / 6.7 / 1.3 Hz, 2H, 1-H, 13-H), 3.58 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 155.2 (o, C-10), 149.0 (o, C-4, C-8), 131.9 (+, C-2, C-12), 127.1 (+, C-6, C-14), 125.2 (+, C-1, C-13), 123.1 (+, C-3, C-11), 116.0 (o, C-5, C-9), 36.9 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3243, 3122, 3044, 1614, 1559, 1519, 1401, 1258, 1136, 757 cm⁻¹.

MS (ESI) : 209.1 [M+H]⁺.

4-Chlor-*N*-methylacridin-9-amin (**10b**)



Ausbeute: 200 mg (83 %), gelber Feststoff.

Smp.: 161 °C (Lit^[79]: 165-169 °C).

¹H-NMR (400 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.30 (dd, J = 8.8 / 0.8 Hz, 1H, 6-H), 8.23 (dd, J = 8.8 / 1.2 Hz, 1H, 14-H), 8.03 (dd, J = 8.8 / 0.8 Hz, 1H, 3-H), 7.77 (dd, J = 7.2 / 1.2 Hz, 1H, 12-H), 7.65 (ddd, J = 8.8 / 6.6 / 0.8 Hz, 1H, 2-H), 7.31 (ddd, J = 8.8 / 6.6 / 0.8 Hz, 1H, 1-H), δ = 7.18 (dd, J = 8.8 / 7.2 Hz, 1H, 13-H), 3.54 (s, 3H, 17-H) ppm.

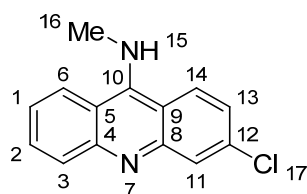
¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄): δ = 155.3 (o, C-10), 150.2 (o, C-8), 146.0 (o, C-4), 131.9 (o, C-11), 131.8 (+, C-12), 131.4 (+, C-14), 128.6 (+, C-2), 125.1 (+, C-13), 124.4 (+, C-1), 123.5 (+, C-6), 121.9 (+, C-3), 117.5 (o, C-5), 116.5 (o, C-9), 37.2 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 2919, 2849, 1556, 1505, 1456, 1397, 1255, 1118, 882, 859, 760, 731, 660 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 242.1(100) [M⁺], 206.1 (25).

HRMS (ESI): C₁₄H₁₂N₂Cl, ber.: 243.0689, gef.: 243.0690.

3-Chlor-*N*-methyllacridin-9-amin (**10ca**)



Ausbeute: 97 mg (40 %), gelber Feststoff.

Smp.: 146 °C.

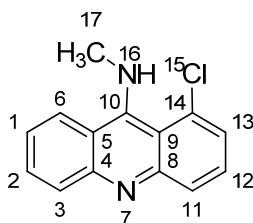
¹H-NMR (400 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.18 (dd, J = 8.7 / 1.0 Hz, 1H, 6-H), 8.17 (d, J = 9.4 Hz, 1H, 14-H), 7.72 (dd, J = 8.7 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.69 (d, J = 2.1 Hz, 1H, 11-H), 7.58 (ddd, J = 8.7 / 6.6 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.22 (ddd, J = 8.7 / 6.6 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.08 (dd, J = 9.4 / 2.1 Hz, 1H, 13-H), 3.46 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄): δ = 154.5 (o, C-10), 150.5 (o, C-8), 150.3 (o, C-4), 137.4 (o, C-12), 131.9 (+, C-14), 128.0 (+, C-2), 127.2 (+, C-11), 126.3 (+, C-1), 124.8 (+, C-6), 123.2 (+, C-13), 123.0 (+, C-3), 116.1 (o, C-5), 114.1 (o, C-9), 36.7 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 2924, 2853, 2361, 1633, 1593, 1465, 1383, 842, 558 cm⁻¹.

MS (ESI) : m/z = 243.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₄H₁₂N₂Cl, ber.: 243.0689, gef.: 243.0687.

1-Chlor-N-methylacridin-9-amin (10cb)

Ausbeute: 73 mg (30%), gelber Feststoff.

Smp.: 170 °C.

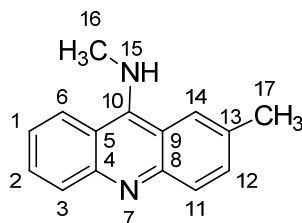
¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 7.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 1H, 6-H), 7.53-7.46 (m, 2H, 3-H, 11-H), 7.42-7.35 (m, 2H, 2-H, 13-H), 7.18-7.14 (m, 2H, 1-H, 12-H), 3.43 (s, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 160.6 (o, C-10), 143.6 (o, C-8), 142.6 (o, C-4), 135.5 (+, C-13), 134.5 (+, C-2), 131.3 (o, C-14), 127.9 (+, C-11), 126.6 (+, C-12), 123.5 (+, C-1), 119.2 (+, C-6), 118.6 (+, C-3), 114.3 (o, C-5), 112.4 (o, C-9), 37.8 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 2913, 2845, 1591, 1547, 1514, 1448, 1393, 1339, 922, 751, 646 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 243.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₄H₁₂N₂Cl, ber.: 243.0689, gef.: 243.0687.

N,2-Dimethylacridin-9-amin (10e)

Ausbeute: 110 mg (50%), gelber Feststoff.

Smp.: 166-168 °C (Lit^[79]: 181-183 °C).

¹H-NMR (600 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 8.32 (ddd, *J* = 8.8 / 1.2 / 0.6 Hz, 1H, 6-H), 8.06 (s, 1H, 14-H), 7.83 (ddd, *J* = 8.8 / 1.2 / 0.6 Hz, 1H, 3-H), 7.77 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, 11-H), 7.61 (ddd, *J* = 8.8 / 6.5 / 1.2 Hz, 1H, 2-H), 7.50 (dd, *J* = 8.8 / 1.3 Hz, 1H, 12-H), 7.27 (ddd, *J* = 8.8 / 6.5 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 3.53 (s, 3H, 16-H), 2.50 (d, *J* = 1.3 Hz, 3H, 17-H) ppm.

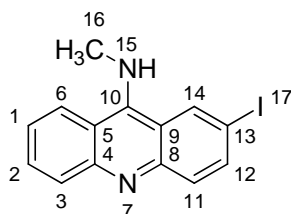
¹³C-NMR (150 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 152.7 (o, C-10), 148.3 (o, C-8), 147.0 (o, C-4), 132.5 (+, C-12), 131.6 (o, C-13), 129.7 (+, C-2), 129.6 (+, C-11), 126.5 (+, C-14), 123.8 (+, C-1), 121.6 (+, C-6), 121.4 (+, C-3), 114.9 (o, C-5), 114.8 (o, C-9), 35.6 (+, C-16), 20.4 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 2957, 2917, 2849, 1557, 1519, 1455, 1376, 1261, 1121, 1008, 850, 826, 819, 758, 663, 635, 550 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 222.1 (100) [M^+], 180.0 (7).

HRMS (ESI): $C_{15}H_{15}N_2$, ber.: 223.1235, gef.: 223.1236.

2-Iod-N-methylacridin-9-amin (10g)



Ausbeute: 137 mg (41%), gelber Feststoff.

Smp.: 178 °C.

1H -NMR (400 MHz, MeOH- d_4): δ = 8.71 (d, J = 1.8 Hz, 1H, 14-H), 8.37 (dd, J = 9.0 / 1.0 Hz, 1H, 6-H), 7.88 (dd, J = 9.0 / 1.8 Hz, 1H, 12-H), 7.86 (dd, J = 9.0 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.72 (ddd, J = 9.0 / 6.6 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.60 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 11-H), 7.36 (ddd, J = 9.0 / 6.6 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 3.59 (s, 3H, 16-H) ppm.

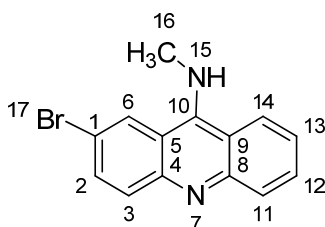
^{13}C -NMR (100 MHz, MeOH- d_4): δ = 153.7 (o, C-10), 149.8 (o, C-8), 148.0 (o, C-4), 139.9 (+, C-12), 133.8 (+, C-14), 132.0 (+, C-11), 129.4 (+, C-2), 127.7 (+, C-1), 125.5 (+, C-6), 123.3 (+, C-3), 117.9 (o, C-5), 116.0 (o, C-9), 86.1 (o, C-13), 36.8 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 2923, 2852, 1620, 1556, 1521, 1459, 1401, 1384, 1260, 1016, 938, 817, 759, 657 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 334.0 (100) [M^+], 206.1 (31).

HRMS (ESI): $C_{14}H_{12}N_2I$, ber.: 335.0045, gef.: 335.0049.

2-Brom-N-methylacridin-9-amin (10h)



Ausbeute: 92 mg (32%), gelber Feststoff.

Smp.: 156 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.54 (d, J = 2.0 Hz, 1H, 6-H), 8.44 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 14-H), 7.87-7.81 (m, 2H, 2-H, 3-H), 7.75 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 11-H), 7.66 (ddd, J = 8.8 / 6.8 / 1.1 Hz, 1H), 7.45 (ddd, J = 8.8 / 6.8 / 1.1 Hz, 1H), 3.66 (s, 3H, 16-H) ppm.

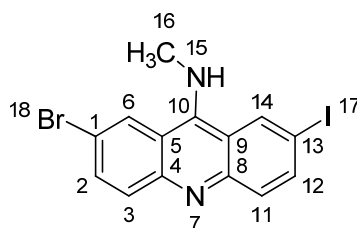
¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄): δ = 157.0 (o, C-10), 144.7 (o, C-8), 142.8 (o, C-4), 137.4 (+, C-2), 134.9 (+, C-14), 127.9 (+, C-3), 126.6 (+, C-12), 124.6 (+, C-13), 124.4 (+, C-6), 122.8 (+, C-11), 116.9 (o, C-1)), 116.0 (o, C-5), 114.6 (o, C-9), 36.7 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 2927, 2899, 2321, 2166, 2108, 2081, 1633, 1589, 1556, 1545, 1471, 1174, 1161, 859, 846, 821, 758 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 287.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₄H₁₂N₂Br, ber.: 287.0184, gef.: 287.0182.

2-Brom-7-iod-N-methylacridin-9-amin (**10i**)



Ausbeute: 144 mg (35 %), gelber Feststoff.

Smp.: 191 °C.

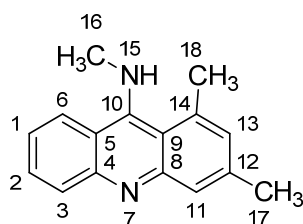
¹H-NMR (600 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.70 (s, 1H, 6-H), 8.51 (s, 1H, 14-H), 7.91 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 3-H), 7.77 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 2-H), 7.67 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 12-H), 7.52 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 11-H), 3.56 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, MeOH-d₄): δ = 153.4 (o, C-10), 146.9 (o, C-4), 146.7 (o, C-8), 141.0 (+, C-12), 135.8 (+, C-14), 134.2 (+, C-2), 128.5 (+, C-11), 128.3 (+, C-3), 127.7 (+, C-6), 117.4 (o, C-1), 116.7 (o, C-5), 116.6 (o, C-9), 87.0 (o, C-13), 36.6 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3063, 2924, 2854, 2064, 1581, 1559, 1516, 1470, 1398, 1358, 1260, 951, 821, 736 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 412.7 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₄H₁₁N₂BrI, ber.: 412.9150, gef.: 412.9153.

N,1,3-Trimethylacridin-9-amin (**10j**)

Ausbeute: 137 mg (58 %), gelber Feststoff.

Smp.: 120 °C.

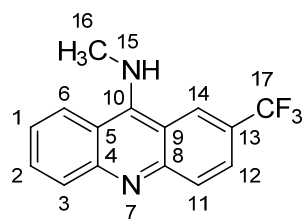
¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 7.95 (dd, *J* = 8.2 / 1.2 Hz, 1H, 6-H), 7.50 (ddd, *J* = 8.4 / 6.8 / 1.2 Hz, 1H, 2-H), 7.39 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 3-H), 7.14 (ddd, *J* = 8.2 / 6.8 / 1.2 Hz, 1H), 7.02 (s, 1H, 13-H), 6.86 (s, 1H, 11-H), 3.43 (s, 3H, 16-H), 2.64 (s, 3H, 18-H), 2.36 (s, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 160.9 (o, C-10), 144.5 (o, C-8), 144.1 (o, C-4), 142.1 (o, C-12), 136.9 (o, C-14), 132.1 (+, C-2), 127.7 (+, C-13), 127.6 (+, C-11), 121.0 (+, C-1), 119.0 (+, C-6), 117.6 (o, C-5), 116.9 (o, C-9), 116.3 (+, C-3), 39.2 (+, C-16), 21.7 (+, C-17), 21.6 (+, C-18) ppm.

IR (KBr): 3367, 3144, 2924, 1632, 1595, 1537, 1462, 1154, 839, 759, 557 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 237.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₆H₁₇N₂, ber.: 237.1392, gef.: 237.1391.

N-Methyl-2-(trifluormethyl)acridin-9-amin (**10k**)

Ausbeute: 141 mg (51 %), gelber Feststoff.

Smp.: 195 °C (Zersetzung).

¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 8.77 (s, 1H, 14-H), 8.49 (dd, *J* = 8.6 / 0.6 Hz, 1H, 12-H), 8.00 (dd, *J* = 9.0 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.89 (ddd, *J* = 8.8 / 6.8 / 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.85 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H, 11-H), 7.75 (dd, *J* = 8.8 / 0.9 Hz, 1H, 3-H), 7.49 (ddd, *J* = 9.0 / 6.8 / 0.9 Hz, 1H), 3.71 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 159.4 (o, C-10), 144.2 (o, C-8), 143.6 (o, C-4), 136.2 (+, C-11), 130.6 (+, q, *J* = 3.0 Hz, C-14), 127.1 (+, C-2), 125.6 (o, q, *J* = 33.0 Hz, C-13), 125.4 (o,

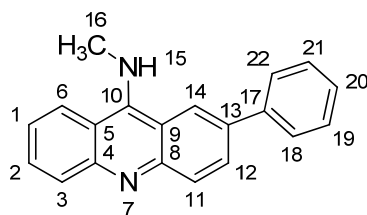
q, $J = 271.0$ Hz, C-17), 125.0 (+, C-1), 124.7 (+, q, $J = 4.5$ Hz, C-12), 122.6 (+, C-6), 121.4 (+, C-3), 114.7 (o, C-5), 113.5 (o, C-9), 36.8 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3236, 2947, 2885, 1646, 1594, 1326, 1161, 1127, 1068, 841, 760, 559 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 276.1 (100) [M^+], 106.9 (64).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{F}_3$, ber.: 277.0953, gef.: 277.0953.

N-Methyl-2-phenylacridin-9-amin (**10l**)



Ausbeute: 236 mg (83 %), gelber Feststoff.

Smp.: 173 $^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, MeOH-d_4): δ = 8.46 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H, 14-H), 8.31 (dd, $J = 8.7 / 0.9$ Hz, 1H, 6-H), 7.93-7.88 (m, 2H, 11-H, 12-H), 7.82 (dd, $J = 8.7 / 0.9$ Hz, 1H, 3-H), 7.74-7.72 (m, 2H, 18-H, 22-H), 7.62 (ddd, $J = 8.7 / 6.6 / 0.9$ Hz, 1H, 2-H), 7.48-7.44 (m, 2H, 19-H, 21-H), 7.34 (tt, $J = 7.4 / 1.2$ Hz, 1H, 20-H), 7.27 (ddd, $J = 8.7 / 6.6 / 0.9$ Hz, 1H, 1-H), 3.57 (s, 3H, 16-H) ppm.

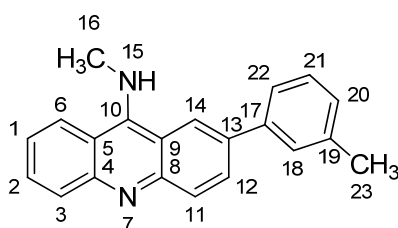
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, MeOH-d_4): δ = 154.9 (o, C-10), 149.7 (o, C-8), 148.7 (o, C-4), 141.9 (o, C-17), 135.9 (o, C-13), 131.7 (+, C-11), 131.2 (+, C-12), 130.0 (+, C-19, C-21), 128.4 (+, C-14), 128.3 (+, C-2), 128.0 (+, C-18, C-22), 127.7 (+, C-20), 125.4 (+, C-1), 123.0 (+, C-6), 122.3 (+, C-3), 116.2 (o, C-5), 116.1 (o, C-9), 37.0 (+, C-16) ppm.

IR (KBr): 3225, 3055, 1612, 1557, 1519, 1499, 1452, 1397, 1381, 1265, 825, 748, 692, 668, 643 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 284.1 (100) [M^+], 268.1 (11).

HRMS (ESI): $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_2$, ber.: 285.1392, gef.: 285.1391.

N-Methyl-2-(*m*-tolyl)acridin-9-amin (**10m**)



Ausbeute: 110 mg (37%), gelber Feststoff.

Smp.: 119 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.52 (d, J = 1.8 Hz, 1H, 14-H), 8.39 (dd, J = 8.8 / 0.7 Hz, 1H, 6-H), 7.97 (dd, J = 9.0 / 1.8 Hz, 1H, 12-H), 7.90 (d, J = 9.0 Hz, 1H, 11-H), 7.85 (d, J = 8.6 Hz, 1H, 3-H), 7.66 (ddd, J = 8.6 / 6.6 / 1.2 Hz, 1H), 7.60 (s, 1H, 18-H), 7.55 (d, J = 8.6 Hz, 1H, 22-H), 7.38-7.30 (m, 2H, 1-H, 21-H), 7.19 (d, J = 7.4 Hz, 1H, 20-H), 3.63 (s, 3H, 16-H), 2.44 (s, 3H, 23-H) ppm.

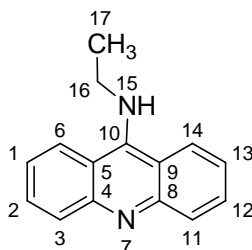
¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄): δ = 155.0 (o, C-10), 149.5 (o, C-8), 148.5 (o, C-4), 141.8 (o, C-17), 139.7 (o, C-13), 136.1 (o, C-19), 131.7 (+, C-11), 131.3 (+, C-12), 129.9 (+, C-2), 129.1 (+, C-21), 128.7 (+, C-14), 128.0 (+, C-18), 127.6 (+, C-20), 125.5 (+, C-1), 125.2 (+, C-22), 122.9 (+, C-6), 122.2 (+, C-3), 116.2 (o, C-5), 116.1 (o, C-9), 37.0 (+, C-16), 21.7 (+, C-23) ppm.

IR (ATR): 2847, 2805, 1637, 1572, 1491, 1475, 1446, 1389, 1356, 1167, 832, 703 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 298.2 (100) [M⁺].

HRMS (ESI): C₂₁H₁₉N₂, ber.: 299.1548, gef.: 299.1544.

N-Ethylacridin-9-amin (**10n**)



Ausbeute: 133 mg (60 %), gelber Feststoff.

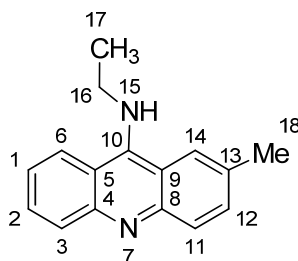
Smp.: 111 °C (Lit^[80]: 126 °C).

¹H-NMR (400 MHz, MeOH-d₄): δ = 8.36 (ddd, J = 8.8 / 1.2 / 0.6 Hz, 2H, 6-H, 14-H), 7.86 (ddd, J = 8.7 / 1.2 / 0.6 Hz, 2H, 3-H, 11-H), 7.75 (ddd, J = 8.7 / 6.7 / 1.2 Hz, 2H, 2-H, 12-H), 7.41 (ddd, J = 8.8 / 6.7 / 1.2 Hz, 2H, 1-H, 13-H), 4.01 (q, J = 7.2 Hz, 2H, 16-H), 1.46 (t, J = 7.2 Hz, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-d₄): δ = 155.7 (o, C-10), 147.6 (o, C-4, C-8), 132.9 (+, C-2, C-12), 125.9 (+, C-6, C-14), 125.5 (+, C-1, C-13), 123.9 (+, C-3, C-11), 116.3 (o, C-5, C-9), 45.7 (-, C-16), 16.2 (+, C-17) ppm.

IR (KBr): 2963, 2927, 2871, 1612, 1555, 1508, 1424, 1333, 1138, 1026, 834, 646, 570 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 222.1 (100) [M⁺], 207.1 (53), 180.0 (30).

N-Ethyl-2-methylacridin-9-amin (**10o**)

Ausbeute: 126 mg (53 %), gelber Feststoff.

Smp.: 190 °C (Zersetzung).

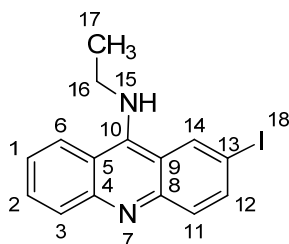
¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 8.28 (dd, *J* = 8.8 / 1.0 Hz, 1H, 6-H), 8.06 (s, 1H, 14-H), 7.87 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, 3-H), 7.80 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, 11-H), 7.65 (ddd, *J* = 8.8 / 6.6 / 1.0 Hz, 1H, 2-H), 7.54 (dd, *J* = 8.8 / 1.0 Hz, 1H, 12-H), 7.34 (ddd, *J* = 8.8 / 6.6 / 0.9 Hz, 1H, 1-H), 3.89 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, 16-H), 2.53 (d, *J* = 1.0 Hz, 3H, 18-H), 1.39 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, 17-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 153.7 (o, C-10), 149.3 (o, C-8), 148.2 (o, C-4), 134.3 (+, C-12), 133.8 (o, C-13), 131.4 (+, C-2), 128.0 (+, C-11), 127.9 (+, C-14), 125.2 (+, C-1), 123.5 (+, C-6), 123.0 (+, C-3), 117.4 (o, C-5), 117.3 (o, C-9), 45.9 (-, C-16), 21.9 (+, C-18), 16.6 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 2961, 2922, 2854, 1556, 1517, 1421, 1333, 1260, 1138, 838, 817, 750, 556 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 236.1 (100) [M⁺], 221.1 (34).

HRMS (ESI): C₁₆H₁₇N₂, ber.: 237.1392, gef.: 237.1391.

N-Ethyl-2-iodacridin-9-amin (**10p**)

Ausbeute: 209 mg (60%), gelber Feststoff.

Smp.: 201 °C.

¹H-NMR (400 MHz, MeOH-*d*₄): δ = 8.60 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H, 14-H), 8.25 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H, 6-H), 7.87 (dd, *J* = 9.0 / 1.8 Hz, 1H, 12-H), 7.73-7.72 (m, 2H, 2-H, 3-H), 7.46 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H, 11-H), 7.39-7.35 (m, 1H, 1-H), 3.92 (q, *J* = 7.1 Hz, 2H, 16-H), 1.45 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, 17-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, MeOH-d_4): δ = 154.9 (o, C-10), 146.7 (o, C-8), 145.0 (o, C-4), 141.5 (+, C-12), 134.0 (+, C-14), 133.7 (+, C-11), 126.5 (+, C-2), 126.0 (+, C-1), 124.9 (+, C-6), 124.2 (+, C-3), 117.5 (o, C-5), 115.6 (o, C-9), 87.1 (o, C-13), 45.6 (-, C-16), 15.9 (+, C-17) ppm.

IR (KBr): 3622, 3345, 3140, 2978, 1632, 1586, 1475, 1273, 882, 761, 557 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 348.0 (100) $[\text{M}^+]$, 206.1 (43).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2$, ber.: 349.0202, gef.: 349.0206.

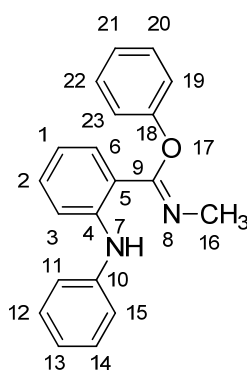
4.5 Versuche zu Kapitel 2.5

4.5.1 Benzimidat-, Benzamid- und Chinazolin-Derivate

4.5.1.1 Synthesen der Benzimidate aus Indazolcarbenen

Eine Lösung von 0.75 mmol Indazoliumsalz **3a-f**, 0.5 mmol Phenol und 0.9 mmol Kalium-*tert.*-butanolat in 20 mL Toluol wurde 3 Stunden bei 60 °C unter Rückfluss erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1.

Phenyl-N-methyl-2-(phenylamino)benzimidat (11a)



Ausbeute: 92 mg (61 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 87-88 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.88 (s, 1H, 7-H), 7.58 (dd, J = 7.9 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.36-7.32 (m, 3H, 3-H, 12-H, 14-H), 7.30-7.26 (m, 4H, 11-H, 15-H, 20-H, 22-H), 7.18 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.06 (tt, J = 7.2 / 1.3 Hz, 1H, 13-H), 7.00 (tt, J = 7.4 / 1.0 Hz, 1H, 21-H), 6.92-6.90 (m, 2H, 19-H, 23-H), 6.62 (ddd, J = 7.9 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 3.22 (s, 3H, 16-H) ppm.

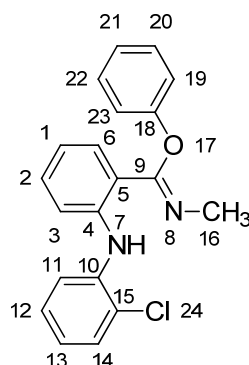
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 156.0 (o, C-9), 155.7 (o, C-18), 146.5 (o, C-4), 141.6 (o, C-10), 131.6 (+, C-2), 130.3 (+, C-6), 130.1 (+, C-20, C-22), 129.4 (+, C-12, C-14), 122.9 (+, C-13), 122.4 (+, C-21), 121.9 (+, C-11, C-15), 117.1 (+, C-1), 115.3 (+, C-19, C-23), 114.8 (o, C-5), 113.8 (+, C-3), 35.1 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3066, 2918, 2864, 1635, 1588, 1489, 1452, 1260, 1202, 1164, 1048, 741, 687, 640 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 303.1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{20}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$, ber.: 303.1497, gef.: 303.1501.

Phenyl-2-((2-chlorophenyl)amino)-N-methylbenzimidat (11b)



Ausbeute: 88 mg (52%), gelbes Öl.

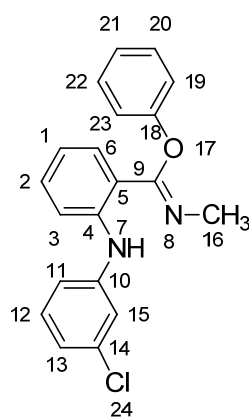
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 11.15$ (s, 1H, 7-H), 7.60 (dd, $J = 8.0 / 1.4$ Hz, 1H, 6-H), 7.56 (dd, $J = 8.0 / 1.4$ Hz, 1H, 11-H), 7.44 (dd, $J = 8.0 / 1.4$ Hz, 1H, 14-H), 7.38 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H, 3-H), 7.29-7.25 (m, 2H, 20-H, 22-H), 7.24-7.18 (m, 2H, 2-H, 12-H), 7.00 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, 21-H), 6.95-6.90 (m, 3H, 13-H, 19-H, 23-H), 6.70 (ddd, $J = 8.0 / 7.2 / 1.0$ Hz, 1H, 1-H), 3.26 (s, 3H, 16-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.6$ (o, C-9), 155.4 (o, C-18), 144.8 (o, C-4), 139.0 (o, C-10), 131.4 (+, C-2), 130.3 (+, C-6), 130.2 (+, C-14), 130.0 (+, C-20, C-22), 127.2 (+, C-12), 125.7 (o, C-15), 122.5 (+, C-13), 122.4 (+, C-21), 120.0 (+, C-11), 118.3 (+, C-1), 116.6 (o, C-5), 115.5 (+, C-19, C-23), 114.8 (+, C-3), 35.0 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3063, 3039, 2919, 2867, 1644, 1584, 1522, 1489, 1478, 1450, 1322, 1257, 1201, 1163, 1121, 1047, 889, 848, 741, 687 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 337.1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OCl}$, ber.: 337.1108, gef.: 337.1110.

Phenyl-2-((3-chlorophenyl)amino)-N-methylbenzimidat (11c)

Ausbeute: 140 mg (83 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 84-85 °C.

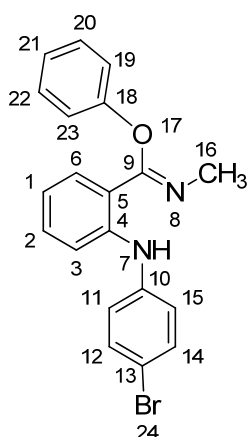
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.02 (s, 1H, 7-H), 7.66 (dd, *J* = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.43 (dd, *J* = 8.5 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.37-7.33 (m, 3H, 15-H, 20-H, 22-H), 7.31-7.28 (m, 2H, 2-H, 12-H), 7.22 (ddd, *J* = 8.1 / 2.2 / 1.0 Hz, 1H, 11-H), 7.10-7.06 (m, 2H, 13-H, 21-H), 6.98-6.95 (m, 2H, Ar-H, 19-H, 23-H), 6.75 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 3.30 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.0 (o, C-9), 155.6 (o, C-18), 145.4 (o, C-4), 143.1 (o, C-10), 134.9 (o, C-14), 131.6 (+, C-2), 130.4 (+, C-6), 130.3 (+, C-12), 130.1 (+, C-20, C-22), 122.5 (+, C-21), 122.4 (+, C-13), 120.9 (+, C-15), 119.2 (+, C-11), 118.0 (+, C-1), 115.5 (o, C-5), 115.3 (+, C-19, C-23), 114.3 (+, C-3), 35.1 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3148, 3087, 3051, 2988, 2917, 1633, 1584, 1521, 1481, 1451, 1321, 1257, 1204, 1158, 1122, 1047, 995, 867, 749, 684, 622 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 337.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₀H₁₈N₂O, ber.: 337.1108, gef.: 337.1105.

Phenyl-2-((4-bromophenyl)amino)-N-methylbenzimidat (11d)

Ausbeute: 106 mg (56%), farbloser Feststoff.

Smp.: 105-107 °C.

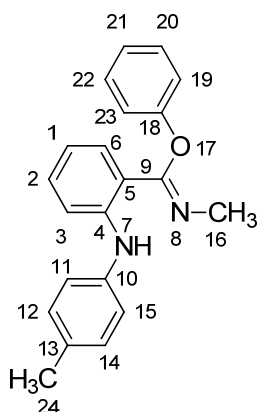
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.89 (s, 1H, 7-H), 7.59 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.45-7.41 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.31-7.26 (m, 3H, 3-H, 20-H, 22-H), 7.22-7.14 (m, 3H, 2-H, 11-H, 15-H), 7.02 (tt, *J* = 7.4 / 1.0 Hz, 1H, 21-H), 6.92-6.89 (m, 2H, 19-H, 23-H), 6.66 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 3.23 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 156.1 (o, C-9), 155.6 (o, C-18), 145.8 (o, C-4), 140.7 (o, C-10), 132.3 (+, C-12, C-14), 131.6 (+, C-2), 130.4 (+, C-6), 130.1 (+, C-20, C-22), 123.2 (+, C-11, C-15), 122.5 (+, C-21), 117.7 (+, C-1), 115.3 (+, C-19, C-23), 115.2 (o, C-5), 114.9 (o, C-13), 113.9 (+, C-3), 35.1 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3194, 3081, 2917, 2865, 1640, 1576, 1486, 1451, 1320, 1257, 1202, 1167, 1042, 1004, 844, 799, 759, 745, 688, 573, 538, 496 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 381.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₀H₁₈N₂OBr, ber.: 381.0602, gef.: 381.0598.

Phenyl-N-methyl-2-(p-tolylamino)benzimidat (11e)

Ausbeute: 89 mg (56%), farbloser Feststoff.

Smp.: 108-110 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.87 (s, 1H, 7-H), 7.66 (dd, *J* = 8.1 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.38-7.36 (m, 2H, 20-H, 22-H), 7.33 (dd, *J* = 8.5 / 1.1 Hz, 1H, 3-H), 7.29-7.27 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.26-7.23 (m, 3H, 2-H, 12-H, 14-H), 7.10 (tt, *J* = 7.3 / 1.0 Hz, 1H, 21-H), 7.02-7.00 (m, 2H, 19-H, 23-H), 6.68 (ddd, *J* = 8.1 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 3.31 (s, 3H, 16-H), 2.44 (s, 3H, 24-H) ppm.

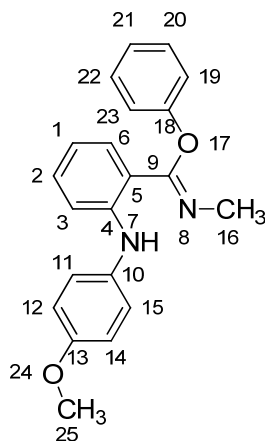
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.1 (o, C-9), 155.7 (o, C-18), 147.1 (o, C-4), 138.8 (o, C-10), 132.8 (o, C-13), 131.6 (+, C-2), 130.3 (+, C-6), 130.0 (+, C-20, C-22), 129.9 (+, C-12, C-14), 122.7 (+, C-11, C-15), 122.3 (+, C-21), 116.6 (+, C-1), 115.3 (+, C-19, C-23), 114.3 (o, C-5), 113.5 (+, C-3), 35.1 (+, C-16), 20.9 (+, C-24) ppm.

IR (ATR): 3147, 3022, 2868, 1635, 1575, 1512, 1489, 1451, 1320, 1203, 1119, 1044, 887, 741, 687, 589, 498 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 317.1 [M + H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₁H₂₁N₂O, ber.: 317.1654, gef.: 317.1656.

Phenyl-2-((4-methoxyphenyl)amino)-N-methylbenzimidat (11f)



Ausbeute: 111 mg (67%), farbloser Feststoff.

Smp.: 60-62 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.65 (s, 1H, 7-H), 7.57 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.32-7.28 (m, 2H, 20-H, 22-H), 7.24-7.21 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.15 (ddd, *J* = 8.5 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.07 (dd, *J* = 8.5 / 1.1 Hz, 1H, 3-H), 7.03 (tt, *J* = 7.3 / 1.0 Hz, 1H, 21-H), 6.95-6.93 (m, 4H, 12-H, 14-H, 19-H, 23-H), 6.57 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 3.84 (s, 3H, 25-H), 3.23 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.3 (o, C-13), 156.2 (o, C-9), 155.7 (o, C-18), 148.1 (o, C-4), 134.3 (o, C-10), 131.6 (+, C-2), 130.2 (+, C-6), 130.0 (+, C-20, C-22), 125.4 (+, C-11,

C-15), 122.3 (+, C-21), 116.1 (+, C-1), 115.3 (+, C-19, C-23), 114.7 (+, C-12, C-14), 113.6 (o, C-5), 112.9 (+, C-3), 55.6 (+, C-25), 35.1 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3144, 3063, 3001, 2954, 2912, 2835, 1638, 1575, 1511, 1490, 1452, 1260, 1219, 1121, 848, 805, 749, 687, 616, 522, 498 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 333.1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

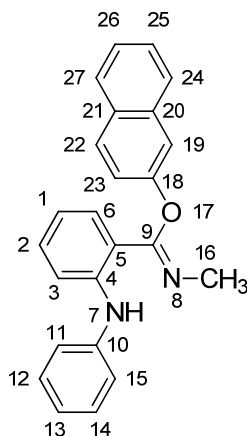
HRMS (ESI): $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$, ber.: 333.1603, gef.: 333.1602.

4.5.1.2 Synthesen der funktionalisierten Benzimidate

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung aus 0.5 mmol Indazoliumsalzen **1a**, 0.5 mmol der entsprechenden Phenolkomponente und 0.6 mmol Kalium-*tert.*-butanolat in 20 mL Toluol wurde 3 Stunden bei 60 °C unter Rückfluss erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1.

Naphthalin-2-yl-N-methyl-2-(phenylamino)benzimidat (12a)



Ausbeute: 89 mg (51%), farbloser Feststoff.

Smp.: 122-123 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 10.96$ (s, 1H, -H), 7.85 (d, $J = 9.0$ Hz, 1H, 22-H), 7.81 (d, $J = 8.2$ Hz, 1H, 27-H), 7.69-7.66 (m, 2H, 6-H, 24-H), 7.45 (ddd, $J = 8.2 / 7.0 / 1.2$ Hz, 1H, 25-H), 7.41-7.35 (m, 6H, 3-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H, 26-H), 7.30 (dd, $J = 9.0 / 2.5$ Hz, 1H, 23-H), 7.22 (ddd, $J = 8.5 / 7.0 / 1.6$ Hz, 1H, 2-H), 7.17 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H, 19-H), 7.11 (tt, $J = 7.2 / 1.2$ Hz, 1H, 13-H), 6.64 (ddd, $J = 8.0 / 7.0 / 1.1$ Hz, 1H, 1-H), 3.30 (s, 3H, 16-H) ppm.

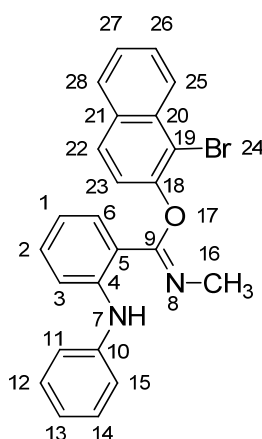
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 156.0 (o, C-9), 153.3 (o, C-18), 146.5 (o, C-4), 141.5 (o, C-10), 134.3 (o, C-20), 131.6 (+, C-2), 130.3 (+, C-22), 130.2 (+, C-6), 129.6 (o, C-21), 129.3 (+, C-12, C-14), 127.7 (+, C-27), 126.9 (+, C-24), 126.7 (+, C-25), 124.4 (+, C-26), 122.9 (+, C-13), 121.9 (+, C-11, C-15), 117.2 (+, C-23), 117.1 (+, C-1), 114.6 (o, C-5), 113.8 (+, C-3), 109.8 (+, C-19), 35.2 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3020, 2955, 2913, 1638, 1592, 1525, 1454, 1320, 1205, 1160, 1119, 1040, 976, 746, 695, 641, 472 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 352.2 (5) $[\text{M}^+]$, 209.1 (100), 194.1 (26).

HRMS (ESI): $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$, ber.: 353.1654, gef.: 353.1658.

1-Bromnaphthalin-2-yl-N-methyl-2-(phenylamino)benzimidat (12b)



Ausbeute: 157 mg (73 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 105-106 °C.

^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 10.72 (s, 1H, 7-H), 8.30 (dd, J = 8.6 / 1.0 Hz, 1H, 25-H), 7.75 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 28-H), 7.65 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 22-H), 7.63-7.59 (m, 2H, 6-H, 26-H), 7.43 (ddd, J = 8.2 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 27-H), 7.38-7.29 (m, 5H, 3-H, 11-H, 12-H, 14-H, 15-H), 7.18 (ddd, J = 8.6 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.08 (tt, J = 7.2 / 1.3 Hz, 1H, 13-H), 6.94 (d, J = 8.8 Hz, 1H, 23-H), 6.61 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 3.27 (s, 3H, 16-H) ppm.

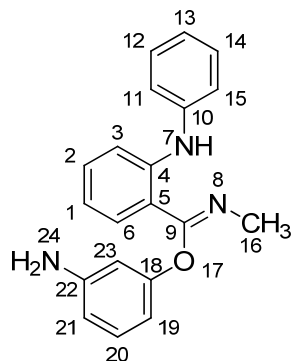
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 155.4 (o, C-9), 150.1 (o, C-18), 146.4 (o, C-4), 141.5 (o, C-10), 133.4 (o, C-20), 131.8 (+, C-2), 130.5 (o, C-21), 130.2 (+, C-6), 129.4 (+, C-12, C-14), 129.3 (+, C-22), 128.2 (+, C-28), 128.1 (+, C-26), 126.4 (+, C-25), 125.2 (+, C-27), 123.0 (+, C-13), 121.9 (+, C-11, C-15), 117.4 (+, C-1), 115.7 (+, C-23), 114.6 (o, C-5), 114.0 (+, C-3), 108.3 (o, C-19), 35.2 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3020, 2919, 2868, 1642, 1590, 1496, 1455, 1321, 1217, 1120, 1043, 906, 799, 730, 683, 645 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 431.1 $[\text{M} + \text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $C_{24}H_{20}N_2OBr$, ber.: 431.0759, gef.: 431.0759.

3-Aminophenyl-N-methyl-2-(phenylamino)benzimidat (12c)



Ausbeute: 75 mg (47%), gelbes Öl.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ = 10.92 (s, 1H, 7-H), 7.62 (dd, J = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.38-7.35 (m, 3H, 3-H, 12-H, 14-H), 7.32-7.30 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.21 (ddd, J = 8.1 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.09-7.04 (m, 2H, 13-H, 20-H), 6.66 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 6.35-6.33 (m, 2H, 19-H, 21-H), 6.26 (t, J = 2.2 Hz, 1H, 23-H), 3.68 (bs, 2H, 24-H), 3.25 (s, 3H, 16-H) ppm.

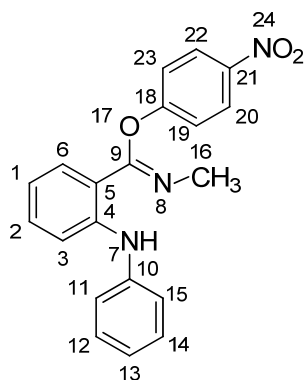
^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): δ = 156.7 (o, C-18), 156.1 (o, C-9), 148.2 (o, C-22), 146.3 (o, C-4), 141.6 (o, C-10), 131.5 (+, C-2), 130.7 (+, C-20), 130.3 (+, C-6), 129.4 (+, C-12, C-14), 122.8 (+, C-13), 121.8 (+, C-11, C-15), 117.2 (+, C-1), 115.0 (o, C-5), 113.8 (+, C-3), 109.3 (+, C-21), 105.5 (+, C-19), 101.9 (+, C-23), 35.1 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3375, 3204, 2952, 2918, 2867, 1637, 1575, 1514, 1490, 1453, 1320, 1257, 1234, 1148, 1121, 1045, 994, 835, 743, 683, 641, 499, 452 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 318.1 $[M+H]^+$.

HRMS (ESI): $C_{20}H_{20}N_3O$, ber.: 318.1606, gef.: 318.1608.

4-Nitrophenyl-N-methyl-2-(phenylamino)benzimidat (12d)



Ausbeute: 30 mg (17%), gelber Feststoff.

Smp.: 79-82 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 10.67 (s, 1H, 7-H), 8.24-8.20 (m, 2H, 20-H, 22-H), 7.45 (dd, J = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.39-7.33 (m, 3H, 3-H, 12-H, 14-H), 7.31-7.28 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.22 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.11 (tt, J = 7.3 / 1.2 Hz, 1H, 13-H), 7.04-7.00 (m, 2H, 19-H, 23-H), 6.63 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 3.24 (s, 3H, 16-H) ppm.

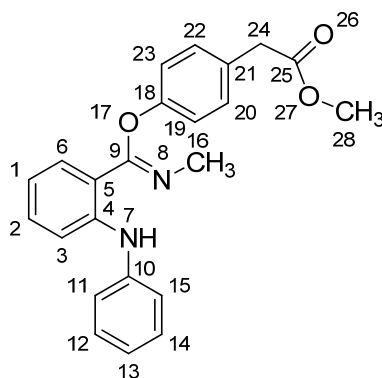
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 160.3 (o, C-18), 154.2 (o, C-9), 146.8 (o, C-4), 142.8 (o, C-21), 141.0 (o, C-10), 132.2 (+, C-2), 129.7 (+, C-6), 129.5 (+, C-12, C-14), 126.5 (+, C-20, C-22), 123.4 (+, C-13), 122.3 (+, C-11, C-15), 117.2 (+, C-1), 115.6 (+, C-19, C-23), 114.0 (+, C-3), 113.2 (o, C-5), 35.2 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3079, 3024, 2923, 2868, 1644, 1587, 1575, 1513, 1488, 1454, 1340, 1210, 1162, 1109, 1030, 889, 847, 744, 694, 642, 528, 494 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z (%) = 348.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₀H₁₈N₃O₃, ber.: 348.1348, gef.: 348.1350.

Methyl-2-(4-((methylimino)(2-(phenylamino)phenyl)methoxy)phenyl)acetat (12e)



Ausbeute: 21 mg (11%), gelbes Öl.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 10.87 (s, 1H, 7-H), 7.58 (dd, J = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.38-7.34 (m, 3H, 3-H, 12-H, 14-H), 7.31-7.30 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.22-7.19 (m, 3H, 2-H, 20-H, 22-H), 7.08 (tt, J = 7.3 / 1.2 Hz, 1H, 13-H), 6.90-6.87 (m, 2H, 19-H, 23-H), 6.64 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 3.70 (s, 3H, 28-H), 3.57 (s, 2H, 24-H), 3.24 (s, 3H, 16-H) ppm.

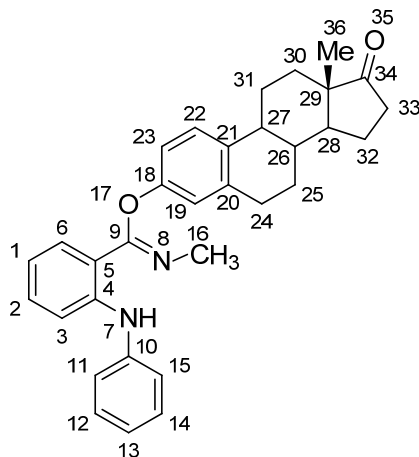
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 172.0 (o, C-25), 155.8 (o, C-9), 154.7 (o, C-18), 146.4 (o, C-4), 141.5 (o, C-10), 131.5 (+, C-2), 130.8 (+, C-20, C-22), 130.2 (+, C-6), 129.3 (+, C-12, C-14), 127.8 (o, C-21), 122.8 (+, C-13), 121.9 (+, C-11, C-15), 117.0 (+, C-1), 115.3 (+, C-19, C-23), 114.6 (o, C-5), 113.8 (+, C-3), 52.0 (+, C-28), 40.2 (-, C-24), 35.0 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3022, 2949, 2921, 1735, 1639, 1591, 1576, 1504, 1454, 1321, 1259, 1206, 1159, 1122, 1043, 1014, 890, 802, 744, 695, 641, 494 cm⁻¹.

MS (ESI): $m/z = 375.1 [M + H]^+$.

HRMS (ESI): $C_{23}H_{23}N_2O_3$, ber.: 375.1709, gef.: 375.1705.

(13*S*)-13-Methyl-17-oxo-7,8,9,11,12,13,14,15,16,17-decahydro-6*H*-cyclopenta[*a*]phenanthren-3-yl *N*-methyl-2-(phenylamino)benzimidat (**12f**)



Ausbeute: 156 mg (65%), farbloser Feststoff.

Smp.: 82-83 °C.

1H -NMR (600 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.88$ (s, 1H, 7-H), 7.57 (dd, $J = 8.1 / 1.6$ Hz, 1H, 6-H), 7.34-7.31 (m, 3H, 3-H, 12-H, 14-H), 7.27 (dd, $J = 8.5 / 1.2$ Hz, 2H, 11-H, 15-H), 7.18-7.15 (m, 2H, 2-H, 22-H), 7.04 (tt, $J = 7.3 / 1.2$ Hz, 1H, 13-H), 6.68 (dd, $J = 8.5 / 2.8$ Hz, 1H, 23-H), 6.63-6.59 (m, 2H, 1-H, 19-H), 3.20 (s, 3H, 16-H), 2.84-2.82 (m, 2H, 24-H), 2.49-2.45 (m, 1H, 33-H), 2.36-2.32 (m, 1H, 31-H), 2.23-2.19 (m, 1H, 27-H), 2.14-2.08 (m, 1H, 33-H), 2.04-1.91 (m, 3H, 25-H, 30-H, 32-H), 1.62-1.53 (m, 2H, 26-H, 32-H), 1.50-1.36 (m, 4H, 25-H, 28-H, 30-H, 31-H), 0.88 (s, 3H, 36-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 220.7$ (o, C-34), 156.1 (o, C-9), 153.6 (o, C-18), 146.3 (o, C-4), 141.5 (o, C-10), 138.5 (o, C-20), 133.7 (o, C-21), 131.4 (+, C-2), 130.3 (+, C-6), 129.3 (+, C-12, C-14), 126.8 (+, C-22), 122.7 (+, C-13), 121.8 (+, C-11, C-15), 117.0 (+, C-1), 115.0 (+, C-19), 114.9 (o, C-5), 113.7 (+, C-3), 112.6 (+, C-23), 50.4 (+, C-28), 47.9 (o, C-29), 44.0 (+, C-27), 38.1 (+, C-26), 35.8 (-, C-33), 35.1 (+, C-16), 31.5 (-, C-30), 29.5 (-, C-24), 26.4 (-, C-25), 25.8 (-, C-31), 21.5 (-, C-32), 13.8 (+, C-36) ppm.

IR (ATR): 2923, 2864, 1737, 1638, 1591, 1575, 1493, 1455, 1321, 1259, 1211, 1153, 1123, 1047, 1007, 754, 691, 641 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 479.2 [M + H]^+$.

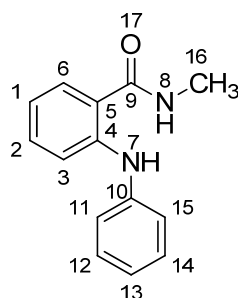
HRMS (ESI): $C_{32}H_{35}N_2O_2$, ber.: 479.2699, gef.: 479.2700.

4.5.1.3 Synthesen der Benzamide aus Indazolcarbenen

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

1 mmol der 1-Phenyl-2-methyl-1*H*-indazolium-hexafluorophosphate **3a-f** und 1.2 mmol *t*-BuOK wurden in 20 mL Toluol suspendiert und danach 0.05 mL Wasser zugegeben. Es wurde bei 60 °C 2 Stunden erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis PE:EE = 1:1).

N-Methyl-2-(phenylamino)benzamid (**13a**)



Ausbeute: 197 mg (87%), farbloser Feststoff.

Smp.: 82-84 °C (Lit^[78]: 82 °C).

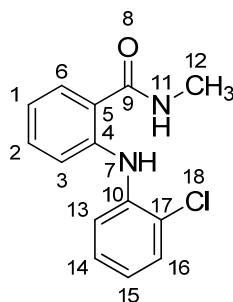
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.30 (s, 1H, 7-H), 7.39 (dd, *J* = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.35 (dd, *J* = 8.5 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.31-7.28 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.26 (ddd, *J* = 8.5 / 7.2 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.20-7.18 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.00 (tt, *J* = 7.3 / 1.1 Hz, 1H, 13-H), 6.75 (ddd, *J* = 8.0 / 7.2 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 6.22 (bs, 1H, 8-H), 2.98 (d, *J* = 4.8 Hz, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 170.2 (o, C9), 145.2 (o, C-4), 141.6 (o, C-10), 132.0 (+, C-2), 129.2 (+, C-12, C-14), 127.4 (+, C6), 122.3 (+, C-13), 120.6 (+, C-11, C-15), 118.6 (o, C-5), 117.9 (+, C-1), 115.5 (+, C-3), 26.6 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3376, 3064, 2936, 1622, 1594, 1508, 1464, 1447, 1309, 1287, 1160, 834, 745, 694, 668, 502 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 226.1 (64) [M⁺], 195.0 (100), 167.0 (38).

HRMS (ESI): C₁₄H₁₄N₂ONa, ber.: 249.1004, gef.: 249.1004.

2-((2-Chlorphenyl)amino)-*N*-methylbenzamid (**13b**)

Ausbeute: 257 mg (99%), farbloser Feststoff.

Smp.: 102 °C.

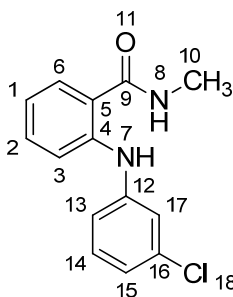
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.48 (s, 1H, 7-H), 7.44 (dd, *J* = 7.8 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.41-7.38 (m, 2H, 13-H, 16-H), 7.34 (dd, *J* = 8.3 / 1.2 Hz, 1H, 3-H), 7.28 (ddd, *J* = 8.3 / 7.2 / 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.15 (ddd, *J* = 7.8 / 7.5 / 1.4 Hz, 1H, 14-H), 6.88 (ddd, *J* = 7.7 / 7.5 / 1.4 Hz, 1H, 15-H), 6.81 (ddd, *J* = 7.8 / 7.2 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 6.35 (bs, 1H, 11-H), 2.96 (d, *J* = 4.9 Hz, 3H, 12-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 169.8 (o, C-9), 143.6 (o, C-4), 138.9 (o, C-10), 131.9 (+, C-2), 130.2 (+, C-16), 127.7 (+, C-6), 127.1 (+, C-14), 125.1 (o, C-17), 122.2 (+, C-15), 120.3 (o, C-5), 119.3 (+, C-13), 118.9 (+, C-1), 116.5 (+, C-3), 26.8 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3062, 2939, 1632, 1581, 1509, 1476, 1444, 1404, 1311, 1270, 1224, 1158, 1128, 1050, 1001, 740, 685, 499 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 260.1 (67) [M⁺], 229.1 (68), 194.1 (100), 166.0 (63).

HRMS (ESI): C₁₄H₁₄N₂OCl, ber.: 261.0795, gef.: 261.0793.

2-((3-Chlorphenyl)amino)-*N*-methylbenzamid (**13c**)

Ausbeute: 167mg (64%), farbloser Feststoff.

Smp.: 90-91 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.42 (s, 1H, 7-H), 7.45 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.42 (dd, *J* = 8.5 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.35 (ddd, *J* = 8.5 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.24-7.22 (m, 2H,

14-H, 17-H), 7.07 (ddd, $J = 8.0 / 2.0 / 0.8$ Hz, 1H, 15-H), 6.98 (ddd, $J = 8.0 / 2.0 / 0.8$ Hz, 1H, 13-H), 6.85 (ddd, $J = 8.0 / 7.0 / 1.0$ Hz, 1H, 1-H), 6.34 (bs, 1H, 8-H), 3.02 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H, 10-H) ppm.

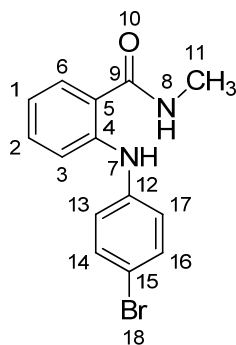
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.1$ (o, C-9), 144.2 (o, C-4), 143.2 (o, C-12), 134.8 (o, C-16), 132.2 (+, C-2), 130.3 (+, C-14), 127.5 (+, C-6), 121.8 (+, C-15), 119.5 (o, C-5), 119.4 (+, C-13), 119.0 (+, C-1), 118.0 (+, C-17), 116.2 (+, C-3), 26.7 (+, C-10) ppm.

IR (ATR): 3327, 1628, 1582, 1507, 1448, 1274, 1159, 1073, 993, 922, 947, 768, 746, 679, 558, 498, 441 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 260.2 [M^+].

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{ONaCl}$, ber.: 283.0614, gef.: 283.0614.

2-((4-Bromophenyl)amino)-N-methylbenzamid (13d)



Ausbeute: 141 mg (46%), farbloser Feststoff.

Smp.: 90-91 $^{\circ}\text{C}$.

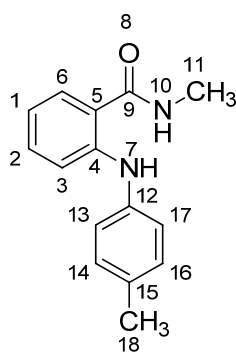
^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.40$ (s, 1H, 7-H), 7.45-7.42 (m, 3H, 2-H, 3-H, 6-H), 7.36-7.31 (m, 2H, 14-H, 16-H), 7.12-7.10 (m, 2H, 13-H, 17-H), 6.84 (ddd, $J = 7.7 / 6.9 / 1.3$ Hz, 1H, 1-H), 6.24 (bs, 1H, 8-H), 3.03 (d, $J = 4.9$ Hz, 3H, 11-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 170.1$ (o, C-9), 144.8 (o, C-4), 140.8 (o, C-12), 132.2 (+, C-2), 132.1 (+, C-14, C-16), 127.5 (+, C-6), 122.0 (+, C-13, C-17), 118.9 (o, C-5), 118.5 (+, C-1), 115.6 (+, C-3), 114.3 (o, C-15), 26.7 (+, C-11) ppm.

IR (ATR): 3323, 3085, 2962, 2937, 2900, 1629, 1585, 1510, 1486, 1449, 1331, 1280, 1223, 1161, 1122, 1049, 970, 823, 806, 744, 658, 572, 495 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 327.0$ [$\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{OBrNa}$, ber.: 327.0109, gef.: 327.0115.

N-Methyl-2-(*p*-tolylamino)benzamid (**13e**)

Ausbeute: 226 mg (94%), farbloser Feststoff.

Smp.: 100-101 °C.

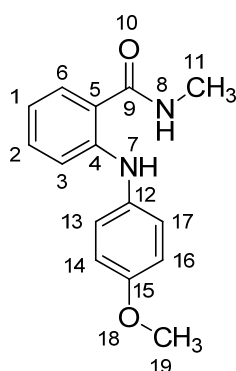
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 9.28 (s, 1H, 7-H), 7.43 (dd, *J* = 7.8 / 1.3 Hz, 1H, 6-H), 7.31-7.26 (m, 2H, 2-H, 3-H), 7.17-7.14 (m, 4H, 13-H, 14-H, 16-H, 17-H), 6.76 (ddd, *J* = 7.8 / 6.4 / 1.6 Hz, 1H, 1-H), 6.26 (bs, 1H, 10-H), 3.03 (d, *J* = 4.9 Hz, 3H, 11-H), 2.37 (s, 3H, 18-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 170.3 (o, C-9), 146.1 (o, C-4), 138.8 (o, C-12), 132.3 (o, C-15), 132.1 (+, C-2), 129.8 (+, C-14, C-16), 127.4 (+, C-6), 121.6 (+, C-13, C-17), 117.9 (o, C-5), 117.3 (+, C-1), 115.0 (+, C-3), 26.6 (+, C-11), 20.8 (+, C-18) ppm.

IR (ATR): 3029, 2937, 2859, 1625, 1580, 1511, 1448, 1331, 1160, 804, 741, 618, 479 cm⁻¹

MS (ESI): *m/z* = 263.1 [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): C₁₅H₁₇N₂O, ber.: 241.1341, gef.: 241.1345.

2-((4-Methoxyphenyl)amino)-*N*-methylbenzamid (**13f**)

Ausbeute: 216 mg (84%), farbloser Feststoff.

Smp.: 115-116 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.23 (bs, 1H, 7-H), 7.37 (dd, J = 7.8 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.20 (ddd, J = 8.4 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.16-7.12 (m, 2H, 13-H, 17-H), 7.07 (dd, J = 8.4 / 0.9 Hz, 1H, 3-H), 6.89-6.85 (m, 2H, 14-H, 16-H), 6.67 (ddd, J = 7.8 / 7.0 / 0.9 Hz, 1H, 1-H), 6.21 (bs, 1H, 8-H), 3.80 (s, 3H, 19-H), 2.98 (d, J = 4.8 Hz, 3H, 11-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 170.3 (o, C-9), 156.0 (o, C-15), 147.2 (o, C-4), 134.2 (o, C-12), 132.2 (+, C-2), 127.3 (+, C-6), 124.5 (+, C-13, C-17), 116.9 (+, C-1), 116.8 (o, C-5), 114.6 (+, C-14, C-16), 114.4 (+, C-3), 55.5 (+, C-19), 26.6 (+, C-11) ppm.

IR (ATR): 3420, 3393, 3253, 2952, 2901, 2830, 1627, 1583, 1534, 1506, 1449, 1394, 1336, 1286, 1248, 1158, 1104, 1053, 1010, 845, 805, 743, 615, 558, 516 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 279.1 [M+Na]⁺.

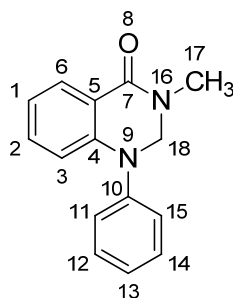
HRMS (ESI): C₁₅H₁₆N₂O₂Na, ber.: 279.1109, gef.: 279.1107.

4.5.1.4 Synthesen der 3-Methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-one aus Benzamiden

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.5 mmol der N-Methyl-2-(arylamino)benzamide **13a-f** wurde in 20 mL Chloroform gelöst, 0.1 mL Formaldehyd und 0.1 mL 50%-ige Schwefelsäure wurden zugegeben. Es wurde 3 Stunden bei 60 °C erwärmt und danach mit Na₂CO₃ neutralisiert. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis: PE:EE = 3:1).

3-Methyl-1-phenyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (**14a**)



Ausbeute: 104 mg (87%), farbloser Feststoff.

Smp.: 73-75 °C (Lit^[81]: 75-76 °C).

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, J = 8.0 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.39-7.37 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.27 (ddd, J = 8.2 / 7.2 / 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.19-7.15 (m, 3H, 11-H, 13-H, 15-H), 6.98 (ddd, J = 8.0 / 7.2 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 6.85 (dd, J = 8.2 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 4.94 (s, 2H, 18-H), 3.09 (s, 3H, 17-H) ppm.

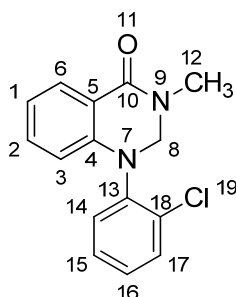
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 163.8 (o, C-7), 146.3 (o, C-4), 144.7 (o, C-10), 132.8 (+, C-2), 129.8 (+, C-12, C-14), 129.0 (+, C-6), 125.0 (+, C-13), 123.2 (+, C-11, C-15), 121.0 (+, C-1), 119.8 (o, C-5), 116.5 (+, C-3), 67.1 (-, C-18), 32.8 (+, C-17) ppm.

IR (ATR): 3038, 3007, 2921, 2859, 1647, 1592, 1483, 1373, 1251, 1221, 1104, 1066, 1030, 751, 690, 507, 487 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 261.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}$, ber.: 237.1028, gef.: 237.1032 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

1-(2-Chlorphenyl)-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (14b)



Ausbeute: 99 mg (73%), farbloser Feststoff.

Smp.: 127-128 $^{\circ}\text{C}$.

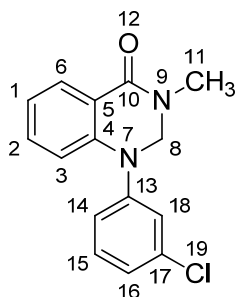
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.98 (dd, J = 7.9 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.44 (dd, J = 7.9 / 1.7 Hz, 1H, 17-H), 7.24-7.13 (m, 4H, 2-H, 14-H, 15-H, 16-H), 6.90 (ddd, J = 7.9 / 6.9 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 6.38 (d, J = 8.3 Hz, 1H, 3-H), 4.81 (s, 2H, 8-H), 3.01 (s, 3H, 12-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 163.9 (o, C-10), 146.4 (o, C-4), 141.6 (o, C-13), 132.9 (+, C-2), 132.0 (o, C-18), 131.1 (+, C-17), 128.9 (+, C-15), 128.5 (+, C-16), 128.2 (+, C-14), 127.9 (+, C-6), 120.7 (+, C-1), 119.2 (o, C-5), 116.2 (+, C-3), 66.7 (-, C-8), 32.6 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3065, 2923, 2852, 1711, 1646, 1605, 1477, 1375, 1309, 1063, 1032, 751, 689, 456 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 272.1 (58) $[\text{M}^+]$, 229.1 (71), 194.1 (100), 166.0 (52).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OCl}$, ber.: 273.0795, gef.: 273.0796.

1-(3-Chlorphenyl)-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (14c)

Ausbeute: 117 mg (86%), farbloser Feststoff.

Smp.: 169-170 °C.

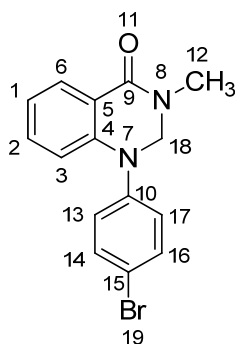
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.05 (dd, *J* = 7.9 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.35-7.27 (m, 2H, 2-H, 15-H), 7.14-7.11 (m, 2H, 14-H, 18-H), 7.07-7.01 (m, 2H, 1-H, 16-H), 6.92 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H, 3-H), 4.94 (s, 2H, 8-H), 3.09 (s, 3H, 11-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.5 (o, C-10), 146.2 (o, C-13), 145.1 (o, C-4), 135.3 (o, C-17), 132.8 (+, C-2), 130.6 (+, C-15), 129.0 (+, C-6), 124.5 (+, C-18), 122.6 (+, C-14), 122.0 (+, C-1), 120.6 (o, C-5), 120.5 (+, C-16), 117.2 (+, C-3), 66.9 (-, C-8), 32.8 (+, C-11) ppm.

IR (ATR): 3064, 2929, 1646, 1597, 1483, 1377, 1268, 1156, 1079, 982, 863, 791, 746, 688, 529, 497 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 295.0 [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): C₁₅H₁₄N₂OCl, ber.: 273.0795, gef.: 273.0796.

1-(4-Bromphenyl)-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (14d)

Ausbeute: 95 mg (60 %), farbloser Feststoff.

Smp.: 111-113 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, *J* = 7.9 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.47-7.49 (m, 2H, 14-H, 16-H), 7.30 (ddd, *J* = 8.4 / 6.9 / 1.4 Hz, 1H, 2-H), 7.04-7.01 (m, 3H, 1-H, 13-H, 17-H), 6.85 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H, 3-H), 4.91 (s, 2H, 18-H), 3.08 (s, 3H, 12-H) ppm.

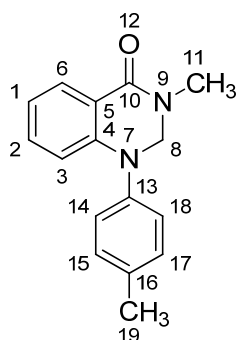
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): δ = 163.5 (o, C-9), 145.5 (o, C-4), 143.9 (o, C-10), 132.7 (+, C-2), 132.6 (+, C-14, C-16), 129.0 (+, C-6), 124.4 (+, C-13, C-17), 121.6 (+, C-1), 120.3 (o, C-5), 117.4 (o, C-15), 116.8 (+, C-3), 66.9 (-, C-18), 32.7 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3241, 3066, 2924, 1642, 1604, 1485, 1373, 1253, 1033, 828, 743, 691, 509 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 317.0 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{OBr}$, ber.: 317.0289, gef.: 317.0287.

3-Methyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (14e)



Ausbeute: 93 mg (74%), farbloser Feststoff.

Smp.: 132-133 $^{\circ}\text{C}$.

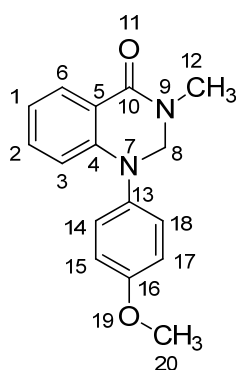
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.03 (dd, J = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.25 (ddd, J = 8.2 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.20 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 15-H, 17-H), 7.07 (d, J = 8.5 Hz, 2H, 14-H, 18-H), 6.95 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 6.76 (dd, J = 8.2 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 4.90 (s, 2H, 8-H), 3.09 (s, 3H, 11-H), 2.36 (s, 3H, 19-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 163.8 (o, C-10), 146.8 (o, C-4), 141.9 (o, C-13), 135.0 (o, C-16), 132.7 (+, C-2), 130.3 (+, C-15, C-17), 128.9 (+, C-6), 123.6 (+, C-14, C-18), 120.5 (+, C-1), 119.3 (o, C-5), 116.0 (+, C-3), 67.2 (-, C-8), 32.7 (+, C-11), 20.9 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 3059, 2922, 2583, 1716, 1646, 1605, 1478, 1466, 734 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 251.1 $[\text{M}-\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$, ber.: 251.1184, gef.: 251.1186.

1-(4-Methoxyphenyl)-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (14f)

Ausbeute: 123 mg (92%), farbloser Feststoff.

Smp.: 138-139 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 (dd, *J* = 7.8 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.25 (ddd, *J* = 8.2 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.16-7.13 (m, 2H, 14-H, 18-H), 6.97-6.92 (m, 3H, 1-H, 15-H, 17-H), 6.63 (dd, *J* = 8.2 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 4.87 (s, 2H, 8-H), 3.85 (s, 3H, 20-H), 3.10 (s, 3H, 12-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 163.8 (o, C-10), 157.6 (o, C-16), 147.6 (o, C-4), 137.2 (o, C-13), 132.8 (+, C-2), 128.9 (+, C-6), 126.1 (+, C-15, C-17), 120.0 (+, C-14, C-18), 118.6 (o, C-5), 115.3 (+, C-3), 115.0 (+, C-1), 67.5 (-, C-8), 55.6 (+, C-20), 32.6 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3058, 3003, 2958, 2930, 2835, 1645, 1603, 1585, 1569, 1378, 1240, 1183, 1029, 801, 789, 761, 506 cm⁻¹.

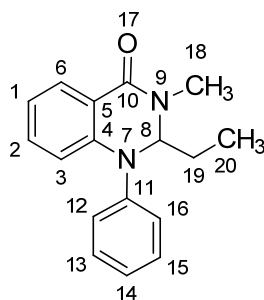
MS (ESI): *m/z* = 291.1 [M+Na]⁺.

HRMS (ESI): C₁₆H₁₇N₂O₂, ber.: 269.1290, gef.: 269.1289.

4.5.1.5 Synthesen der 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-one

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.5 mmol der N-Methyl-2-(arylamino)benzamide **13a-f** wurde in 20 mL Chloroform gelöst, 0.1 mL Propionaldehyd und 0.1 mL 50%-ige Schwefelsäure wurden zugegeben. Es wurde 3 Stunden bei 60 °C erwärmt und danach mit Na₂CO₃ neutralisiert. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis: PE:EE = 3:1).

2-Ethyl-3-methyl-1-phenyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (15a)

Ausbeute: 126 mg (95%), farbloser Feststoff.

Smp.: 102-104 °C.

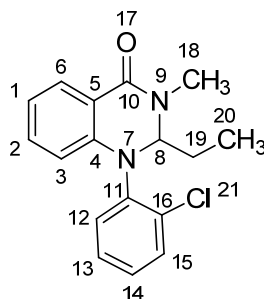
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, *J* = 7.8 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.33 (ddd, *J* = 8.1 / 7.2 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.31-7.28 (m, 2H, 13-H, 15-H), 7.10-7.06 (m, 4H, 1-H, 12-H, 14-H, 16-H), 7.02 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H, 3-H), 4.85 (dd, *J* = 8.8 / 5.4 Hz, 1H, 8-H), 3.07 (s, 3H, 18-H), 1.89-1.80 (m, 2H, 19-H), 1.08 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 20-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 162.1 (o, C-10), 147.8 (o, C-4), 142.8 (o, C-11), 132.4 (+, C-2), 129.4 (+, C-13, C-15), 128.2 (+, C-6), 123.5 (+, C-14), 122.3 (o, C-5), 122.2 (+, C-1), 121.8 (+, C-12, C-16), 121.3 (+, C-3), 80.0 (+, C-8), 33.7 (+, C-18), 26.0 (-, C-19), 10.4 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3054, 3037, 2967, 2924, 2880, 1643, 1592, 1452, 1376, 1289, 1252, 1219, 751, 695, 505, 460 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 267.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₇H₁₉N₂O, ber.: 267.1497, gef.: 267.1499.

1-(2-Chlorphenyl)-2-ethyl-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (15b)

Ausbeute: 105 mg (70%), farbloses Öl.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 7.85 (dd, *J* = 8.3 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.64 (dd, *J* = 8.2 / 1.4 Hz, 1H, 15-H), 7.45 (ddd, *J* = 7.5 / 7.0 / 1.4 Hz, 1H, 13-H), 7.41-7.38 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.30 (ddd, *J* = 8.3 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 6.95 (dd, *J* = 8.3 / 7.0 Hz, 1H, 1-H), 6.47 (d, *J*

= 8.3 Hz, 1H, 3-H), 4.91 (t, J = 6.0 Hz, 1H, 8-H), 3.06 (s, 3H, 18-H), 1.93-1.84 (m, 2H, 19-H), 0.96 (t, J = 7.5 Hz, 3H, 20-H) ppm.

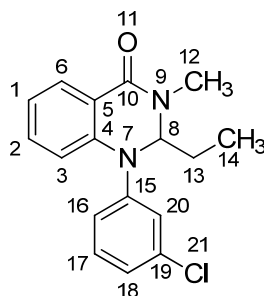
^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): δ = 161.7 (o, C-10), 144.9 (o, C-4), 142.2 (o, C-11), 133.2 (+, C-2), 132.1 (o, C-16), 131.4 (+, C-15), 128.9 (+, C-13), 128.8 (+, 2C, C-12, C-14), 128.0 (+, C-6), 120.2 (+, C-1), 119.5 (o, C-5), 116.8 (+, C-3), 78.0 (+, C-8), 33.7 (+, C-18), 27.0 (-, C-19), 9.6 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3066, 2967, 2934, 2877, 1641, 1603, 1473, 1382, 1350, 1300, 1251, 1058, 1032, 812, 750, 688, 455 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 301.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OCl}$, ber.: 301.1108, gef.: 301.1106.

1-(3-Chlorphenyl)-2-ethyl-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (15c)



Ausbeute: 147 mg (98%), farbloser Feststoff.

Smp.: 96-97 °C.

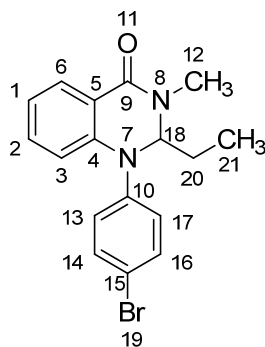
^1H -NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.06 (dd, J = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.39 (ddd, J = 8.2 / 7.4 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.21 (t, J = 8.0 Hz, 1H, 17-H), 7.14 (ddd, J = 8.0 / 7.4 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 7.06-7.02 (m, 3H, 3-H, 16-H, 20-H), 6.95 (ddd, J = 8.2 / 2.2 / 1.0 Hz, 1H, 18-H), 4.83 (dd, J = 9.2 / 5.2 Hz, 1H, 8-H), 3.08 (s, 3H, 12-H), 1.90-1.77 (m, 2H, 13-H), 1.07 (t, J = 7.4 Hz, 3H, 14-H) ppm.

^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 162.0 (o, C-10), 149.3 (o, C-15), 142.0 (o, C-4), 135.1 (o, C-19), 132.7 (+, C-2), 130.4 (+, C-17), 128.4 (+, C-6), 123.4 (+, C-20), 123.2 (+, C-1), 122.9 (o, C-5), 121.9 (+, C-16), 121.4 (+, C-3), 119.4 (+, C-18), 80.1 (+, C-8), 33.7 (+, C-12), 25.9 (-, C-13), 10.5 (+, C-14) ppm.

IR (ATR): 3070, 2965, 2928, 2875, 1646, 1587, 1475, 1369, 1301, 1253, 1154, 1075, 958, 932, 785, 764, 686, 465, 444 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 323.1 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{OCl}$, ber.: 301.1108, gef.: 301.1109.

1-(4-Bromphenyl)-2-ethyl-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (15d)

Ausbeute: 155 mg (90%), farbloser Feststoff.

Smp.: 143-144 °C.

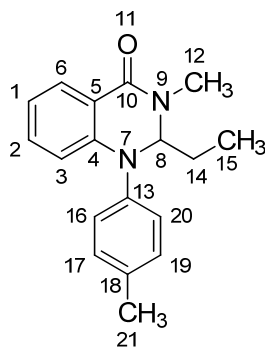
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.04 (dd, *J* = 7.8 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.39-7.37 (m, 2H, 14-H, 16-H), 7.35 (ddd, *J* = 8.0 / 7.2 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.11 (ddd, *J* = 7.8 / 7.2 / 1.6 Hz, 1H, 1-H), 7.00 (d, *J* = 8.0 Hz, 1H, 3-H), 6.96-6.94 (m, 2H, 13-H, 17-H), 4.78 (dd, *J* = 9.0 / 5.1 Hz, 1H, 18-H), 3.06 (s, 3H, 12-H), 1.89-1.78 (m, 2H, 20-H), 1.06 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, 21-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 162.0 (o, C-9), 147.2 (o, C-10), 142.3 (o, C-4), 132.7 (+, C-2), 132.4 (+, C-13, C-17), 128.4 (+, C-6), 123.3 (+, C-13, C-17), 122.9 (+, C-1), 122.7 (o, C-5), 121.6 (+, C-3), 116.2 (o, C-15), 80.2 (+, C-18), 33.7 (+, C-12), 26.0 (-, C-20), 10.5 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): 3090, 3061, 2966, 2929, 1652, 1606, 1578, 1482, 1397, 1367, 1245, 1177, 1115, 1075, 1025, 942, 837, 755, 728, 698, 632, 520 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 345.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₇H₁₈N₂OBr, ber.: 345.0602, gef.: 345.0608.

2-Ethyl-3-methyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (15e)

Ausbeute: 123 mg (88%), farbloses Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.03 (dd, *J* = 7.9 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.31 (ddd, *J* = 8.2 / 7.2 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.11-7.10 (m, 2H, 17-H, 19-H), 7.03 (ddd, *J* = 7.9 / 7.2 / 1.0 Hz, 1H, 1-H),

7.01-6.98 (m, 2H, 16-H, 20-H), 6.95 (dd, $J = 8.2 / 1.0$ Hz, 1H, 3-H), 4.78 (dd, $J = 8.5 / 5.5$ Hz, 1H, 8-H), 3.06 (s, 3H, 12-H), 2.31 (s, 3H, 21-H), 1.88-1.79 (m, 2H, 14-H), 1.06 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, 15-H) ppm.

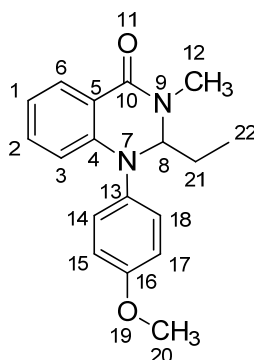
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.3$ (o, C-10), 145.5 (o, C-13), 143.5 (o, C-4), 133.6 (o, C-18), 132.5 (+, C-2), 130.0 (+, C-17, C-19), 128.2 (+, C-6), 122.4 (+, C-16, C-20), 122.0 (o, C-5), 121.8 (+, C-1), 121.1 (+, C-3), 80.3 (+, C-8), 33.7 (+, C-12), 26.1 (-, C-14), 20.8 (+, C-21), 10.4 (+, C-15) ppm.

IR (ATR): 2966, 2925, 2875, 1643, 1602, 1508, 1476, 1375, 1292, 1252, 1222, 1098, 810, 748, 698, 508 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 281.1$ $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}$, ber.: 281.1654, gef.: 281.1657.

2-Ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-on (15f)



Ausbeute: 114 mg (77%), farbloses Öl.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.06$ (dd, $J = 7.9 / 1.5$ Hz, 1H, 6-H), 7.33 (ddd, $J = 8.2 / 7.0 / 1.5$ Hz, 1H, 2-H), 7.11-7.08 (m, 2H, 14-H, 18-H), 7.04 (ddd, $J = 7.9 / 7.0 / 1.0$ Hz, 1H, 1-H), 6.91-6.87 (m, 3H, 3-H, 15-H, 17-H), 4.74 (dd, $J = 8.1 / 5.7$ Hz, 1H, 8-H), 3.83 (s, 3H, 20-H), 3.11 (s, 3H, 12-H), 1.92-1.84 (m, 2H, 21-H), 1.10 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, 22-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 162.4$ (o, C-10), 156.7 (o, C-16), 144.2 (o, C-4), 141.1 (o, C-13), 132.6 (+, C-2), 128.2 (+, C-6), 125.0 (+, C-14, C-18), 121.3 (o, C-5), 121.2 (+, C-1), 120.4 (+, C-3), 114.7 (+, C-15, C-17), 80.7 (+, C-8), 55.6 (+, C-20), 33.7 (+, C-12), 26.2 (-, C-21), 10.4 (+, C-22) ppm.

IR (ATR): 2965, 2933, 2833, 1632, 1506, 1479, 1378, 1286, 1030, 831, 744, 699, 524 cm^{-1} .

MS (ESI): $m/z = 319.1$ $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2$, ber.: 297.1603, gef.: 297.1604.

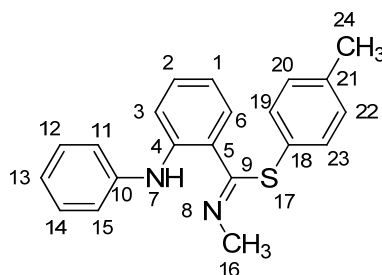
4.5.2 Benzothioimidat-, Benzothioamid- und Benzothiazin-Derivaten

4.5.2.1 Synthesen der Benzothioimidaten aus Indazolcarben

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung aus 0.5 mmol Indazoliumsalz **3a-f**, 0.5 mmol 4-Methylthiophenol und 0.6 mmol Kalium-*tert.*-butanolat in 20 mL Toluol wurde 3 Stunden bei 60 °C unter Rückfluss erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1.

p-Tolyl-*N*-methyl-2-(phenylamino)benzimidothioat (**16a**)



Ausbeute: 106 mg (64%), gelbes Öl.

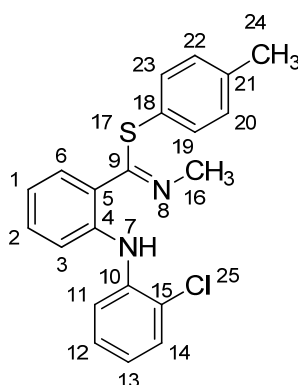
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.89 (s, 1H, 7-H), 7.57 (dd, *J* = 7.9 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.30-7.26 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.22 (dd, *J* = 8.3 / 1.1 Hz, 1H, 3-H), 7.10-7.08 (m, 4H, 11-H, 15-H, 19-H, 23-H), 7.02 (ddd, *J* = 8.3 / 7.0 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 6.98-6.93 (m, 3H, 13-H, 20-H, 22-H), 6.61 (ddd, *J* = 7.9 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 3.57 (s, 3H, 16-H), 2.24 (s, 3H, 24-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (o, C-9), 143.0 (o, C-4), 142.3 (o, C-10), 137.4 (o, C-21), 132.1 (+, C-19, C-23), 132.0 (+, C-6), 129.9 (+, C-2), 129.8 (+, C-20, C-22), 129.3 (+, C-12, C-14), 129.2 (o, C-18), 124.2 (o, C-5), 121.7 (+, C-13), 119.8 (+, C-11, C-15), 118.5 (+, C-1), 115.7 (+, C-3), 42.0 (+, C-16), 21.1 (+, C-24) ppm.

IR (ATR): 3019, 2916, 2853, 1587, 1571, 1490, 1450, 1311, 1203, 1160, 997, 911, 832, 804, 741, 693, 637, 489 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 333.1 [M + H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₁H₂₁N₂S, ber.: 333.1425, gef.: 333.1426.

p-Tolyl-2-((2-chlorophenyl)amino)-*N*-methylbenzimidothioat (**16b**)

Ausbeute: 156 mg (85%), gelbes Öl.

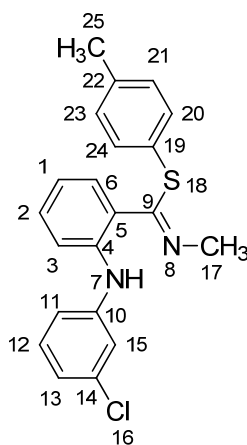
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.09 (s, 1H, 7-H), 7.53 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.37 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 14-H), 7.29-7.26 (m, 2H, 3-H, 11-H), 7.13 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.1 Hz, 1H, 12-H), 7.08-7.04 (m, 3H, 2-H, 19-H, 23-H), 6.91 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H, 20-H, 22-H), 6.83 (ddd, *J* = 8.0 / 7.4 / 1.5 Hz, 1H, 13-H), 6.70 (ddd, *J* = 8.0 / 7.4 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 3.61 (s, 3H, 16-H), 2.23 (s, 3H, 24-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 162.7 (o, C-9), 141.0 (o, C-4), 139.7 (o, C-10), 137.5 (o, C-21), 132.4 (+, C-19, C-23), 131.8 (+, C-6), 130.0 (+, C-14), 129.7 (+, C-20, C-22), 129.6 (+, C-2), 128.9 (o, C-18), 127.2 (+, C-12), 126.4 (o, C-5), 123.2 (o, C-15), 120.9 (+, C-13), 120.0 (+, C-1), 117.6 (+, C-3), 116.6 (+, C-11), 41.7 (+, C-16), 21.1 (+, C-24) ppm.

IR (ATR): 3066, 3020, 2918, 1639, 1577, 1508, 1490, 1448, 1318, 1203, 1159, 1118, 1047, 999, 915, 803, 740, 490 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 367.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₁H₂₀N₂SCl, ber.: 367.1036, gef.: 367.1041.

p-Tolyl-2-((3-chlorophenyl)amino)-*N*-methylbenzimidothioat (**16c**)

Ausbeute: 141 mg (77%), gelber Feststoff.

Smp.: 73-75 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.71 (s, 1H, 7-H), 7.54 (dd, *J* = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.21 (dd, *J* = 8.3 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.17 (t, *J* = 8.0 Hz, 1H, 12-H), 7.08-7.04 (m, 3H, 2-H, 20-H, 24-H), 7.00 (t, *J* = 2.0 Hz, 1H, 15-H), 6.94-6.88 (m, 4H, 11-H, 13-H, 21-H, 23-H), 6.87 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 3.58 (s, 3H, 17-H), 2.24 (s, 3H, 25-H) ppm.

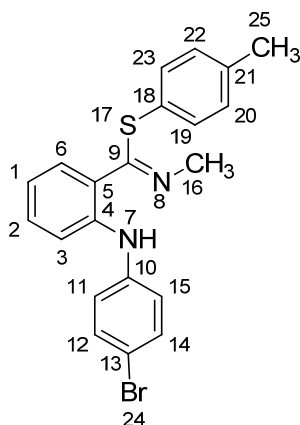
¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 164.0 (o, C-9), 144.0 (o, C-10), 141.6 (o, C-4), 137.7 (o, C-22), 134.9 (o, C-14), 132.4 (+, C-20, C-24), 131.9 (+, C-6), 130.3 (+, C-12), 130.0 (+, C-2), 129.8 (+, C-21, C-23), 128.7 (o, C-19), 125.3 (o, C-5), 121.1 (+, C-13), 119.7 (+, C-1), 118.4 (+, C-15), 116.9 (+, 2 C, C-3, C-11), 41.8 (+, C-17), 21.1 (+, C-25) ppm.

IR (ATR): 3020, 2969, 2918, 2853, 1580, 1508, 1451, 1312, 1203, 1160, 1091, 993, 928, 903, 805, 730, 663, 491 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 367.1 [M + H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₁H₂₀N₂SCl, ber.: 367.1036, gef.: 367.1035.

p-Tolyl-2-((4-bromphenyl)amino)-*N*-methylbenzimidothioat (**16d**)



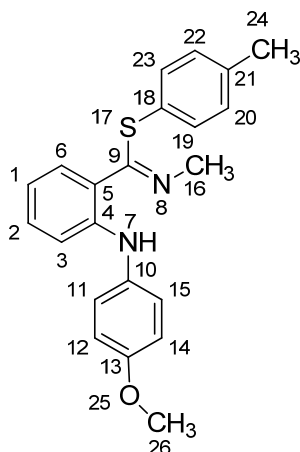
Ausbeute: 50 mg (24%), gelber Feststoff.

Smp.: 103-105 °C.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.84 (s, 1H, 7-H), 7.57 (dd, *J* = 8.0 / 1.2 Hz, 1H, 6-H), 7.38-7.34 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.17 (dd, *J* = 8.3 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.08-7.02 (m, 3H, 2-H, 19-H, 23-H), 6.96-6.93 (m, 4H, 11-H, 15-H, 20-H, 22-H), 6.66 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 3.57 (s, 3H, 16-H), 2.25 (s, 3H, 25-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.4 (o, C-9), 142.3 (o, C-4), 141.5 (o, C-10), 137.5 (o, C-21), 132.2 (+, 4C, C-12, C-14, C-19, C-23), 132.0 (+, C-6), 129.9 (+, C-2), 129.8 (+, C-20, C-22), 129.0 (o, C-18), 124.7 (o, C-5), 120.9 (+, C-11, C-15), 119.1 (+, C-1), 116.0 (+, C-3), 113.4 (o, C-13), 41.9 (+, C-16), 21.1 (+, C-25) ppm.

HRMS (ESI): C₂₂H₂₃N₂S, ber.: 347.1582, gef.: 347.1582.

p-Tolyl-2-((4-methoxyphenyl)amino)-*N*-methylbenzimidothioat (**16f**)

Ausbeute: 111 mg (61%), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 9.01 (s, 1H, 7-H), 7.67 (dd, *J* = 8.0 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.13-7.11 (m, 2H, 19-H, 23-H), 7.09-7.06 (m, 2H, 11-H, 15-H), 7.01-6.95 (m, 4H, 2-H, 3-H, 20-H, 22-H), 6.90-6.86 (m, 2H, 12-H, 14-H), 6.56 (ddd, *J* = 8.0 / 6.6 / 1.6 Hz, 1H, 1-H), 3.81 (s, 3H, 26-H), 3.57 (s, 3H, 16-H), 2.26 (s, 3H, 24-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 163.0 (o, C-9), 155.7 (o, C-13), 145.2 (o, C-4), 137.1 (o, C-21), 135.0 (o, C-10), 132.3 (+, C-6), 131.6 (+, C-19, C-23), 130.1 (+, C-2), 129.8 (+, C-20, C-22), 129.7 (o, C-18), 123.8 (+, C-11, C-15), 122.3 (o, C-5), 117.1 (+, C-1), 114.6 (+, C-12, C-14), 114.0 (+, C-3), 55.6 (+, C-26), 42.0 (+, C-16), 21.1 (+, C-24) ppm.

IR (ATR): 3033, 2907, 2832, 1571, 1507, 1450, 1295, 1238, 1204, 1159, 1106, 1035, 993, 911, 803, 748, 664, 488 cm⁻¹.

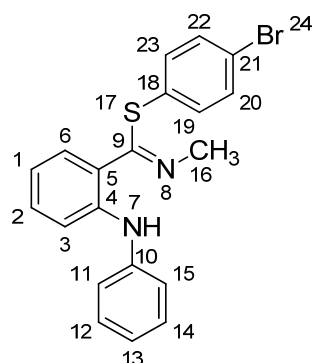
MS (ESI): *m/z* = 363.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₂H₂₃N₂OS, ber.: 363.1531, gef.: 363.1531.

4.5.2.2 Synthesen der funktionalisierten Benzothioimide

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

Eine Lösung aus 0.5 mmol Indazoliumsalz (**3a** bei **17a**, **3c** bei **17b-c**), 0.5 mmol Thiophenol-Komponente und 0.6 mmol Kalium-*tert*.-butanolat in 20 mL Toluol wurde 3 Stunden bei 60 °C unter Rückfluss erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Produktes erfolgte durch Säulenchromatographie, Laufmittelverhältnis PE: EE = 3:1.

4-Bromophenyl-N-methyl-2-(phenylamino)benzimidothioat (17a)

Ausbeute: 127 mg (64%), gelber Feststoff.

Smp.: 81-83 °C.

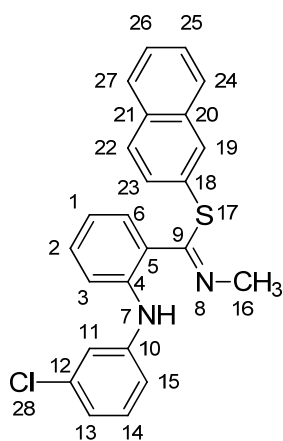
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.96 (s, 1H, 7-H), 7.58 (dd, *J* = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.31-7.23 (m, 5H, 3-H, 12-H, 14-H, 20-H, 22-H), 7.10-7.03 (m, 5H, 2-H, 11-H, 15-H, 19-H, 23-H), 6.98 (tt, *J* = 7.4 / 1.0 Hz, 1H, 13-H), 6.62 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 3.59 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 161.8 (o, C-9), 143.3 (o, C-4), 142.1 (o, C-10), 133.2 (+, C-19, C-23), 132.3 (o, C-18), 132.1 (+, C-20, C-22), 132.0 (+, C-6), 130.3 (+, C-2), 129.4 (+, C-12, C-14), 123.5 (o, C-5), 122.0 (+, C-13), 121.4 (o, C-21), 119.9 (+, C-11, C-15), 118.6 (+, C-1), 115.8 (+, C-3), 42.2 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3349, 1609, 1571, 1503, 1445, 1390, 1302, 1206, 1159, 1089, 1008, 988, 915, 865, 804, 746, 692, 664, 627, 486, 462 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 397.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₂₀H₁₈N₂SBr, ber.: 397.0374, gef.: 397.0374.

Naphthalin-2-yl-2-((3-chlorophenyl)amino)-N-methylbenzimidothioat (17b)

Ausbeute: 68 mg (34%), gelbes Öl.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.98 (s, 1H, 7-H), 7.72-7.70 (m, 1H, 27-H), 7.67-7.65 (m, 2H, 6-H, 19-H), 7.60-7.57 (m, 2H, 22-H, 24-H), 7.44-7.40 (m, 2H, 25-H, 26-H), 7.20-7.16 (m, 3H, 3-H, 14-H, 23-H), 7.05 (t, J = 2.0 Hz, 1H, 11-H), 6.99 (ddd, J = 8.5 / 7.0 / 1.3 Hz, 1H, 2-H), 6.91 (d, J = 8.1 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 6.62 (dd, J = 8.2 / 7.0 Hz, 1H, 1-H), 3.62 (s, 3H, 16-H) ppm.

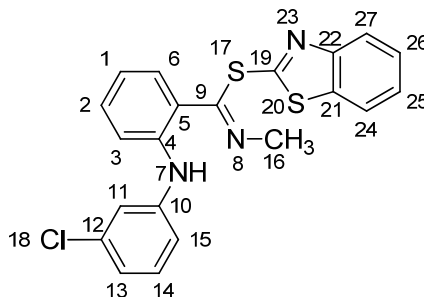
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 162.6 (o, C-9), 143.8 (o, C-10), 141.8 (o, C-4), 134.9 (o, C-12), 133.4 (o, C-20), 132.0 (o, C-21), 131.9 (+, C-6), 130.7 (+, C-19), 130.3 (+, C-14), 130.1 (o, C-18), 130.0 (+, C-2), 129.0 (+, C-23), 128.6 (+, C-22), 127.6 (+, C-27), 127.3 (+, C-24), 126.6 (+, C-25), 126.4 (+, C-26), 125.1 (o, C-5), 121.2 (+, C-13), 119.6 (+, C-1), 118.4 (+, C-11), 117.0 (+, C-15), 116.7 (+, C-3), 42.2 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3053, 2965, 2903, 2851, 1579, 1500, 1479, 1451, 1313, 1204, 1160, 1074, 993, 927, 891, 848, 743, 682, 474 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 402.2 (1) [M⁺], 243.1 (100).

HRMS (ESI): C₂₄H₂₀N₂SCl, ber.: 403.1036, gef.: 403.1036.

Benzo[d]thiazol-2-yl-2-((3-chlorophenyl)amino)-N-methylbenzimidothioat (17c)



Ausbeute: 104 mg (51%), gelber Feststoff.

Smp.: 193-196 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 11.08 (s, 1H, 7-H), 7.58 (dd, J = 7.8 / 1.5 Hz, 1H, 24-H), 7.44 (dd, J = 8.6 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 7.38-7.33 (m, 3H, 11-H, 25-H, 26-H), 7.32-7.28 (m, 2H, 2-H, 14-H), 7.24 (dd, J = 8.1 / 2.0 Hz, 1H, 15-H), 7.09 (ddd, J = 7.9 / 2.0 / 1.0 Hz, 1H, 13-H), 6.92 (dd, J = 8.0 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 6.87 (dd, J = 7.9 / 1.0 Hz, 1H, 27-H), 6.68 (ddd, J = 8.0 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 3.29 (s, 3H, 16-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 187.2 (o, C-19), 151.3 (o, C-9), 146.2 (o, C-4), 142.4 (o, C-10), 139.8 (o, C-22), 134.9 (o, C-12), 132.4 (+, C-2), 130.3 (+, C-14), 130.0 (+, C-6), 128.5 (o, C-21), 127.5 (+, C-26), 125.4 (+, C-25), 123.1 (+, C-13), 121.9 (+, C-11), 121.7 (+, C-24), 120.1 (+, C-15), 118.3 (+, C-1), 114.4 (+, C-3), 114.3 (o, C-5), 112.5 (+, C-27), 38.4 (+, C-16) ppm.

IR (ATR): 3141, 3079, 3059, 1626, 1577, 1520, 1483, 1450, 1309, 1286, 1254, 1162, 1140, 1108, 1077, 1023, 994, 931, 904, 860, 804, 762, 748, 661, 629, 537, 496 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 409.1 (3) [M^+], 243.1 (100), 206.1 (17), 167.0 (87).

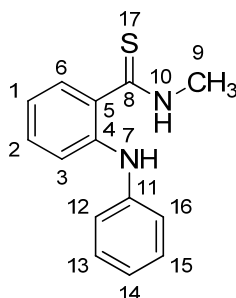
HRMS (ESI): $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{S}_2\text{ClNa}$, ber.: 432.0372, gef.: 432.0370.

4.5.2.3 Synthesen der Benzothioamide aus Benzamiden

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.5 mmol der *N*-Methyl-2-(arylamino)benzamide **13a-f** und 0.6 mmol **Lawesson's** Reagenz wurden in 20 mL Toluol gelöst und 3 Stunden bei 60 °C erwärmt. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis PE:EE = 3:1).

N-Methyl-2-(phenylamino)benzothioamid (**18a**)



Ausbeute: 103 mg (85%), gelber Feststoff.

Smp.: 176-178 °C.

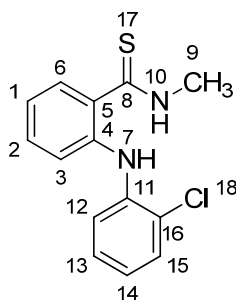
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, DMSO-d_6): δ = 10.43 (d, J = 4.5 Hz, 1H, 10-H), 8.36 (s, 1H, 7-H), 7.27-7.23 (m, 5H, 2-H, 3-H, 6-H, 13-H, 15-H), 7.03 (dd, J = 8.4 / 1.0 Hz, 2H, 12-H, 16-H), 6.92-6.87 (m, 2H, 1-H, 14-H), 3.08 (d, J = 4.5 Hz, 3H, 9-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, DMSO-d_6): δ = 196.5 (o, C-8), 142.4 (o, C-11), 140.1 (o, C-4), 131.1 (o, C-5), 129.9 (+, C-2), 129.2 (+, C-13, C-15), 128.1 (+, C-6), 20.9 (+, C-14), 119.7 (+, C-1), 118.0 (+, C-12, C-16), 117.0 (+, C-3), 32.5 (+, C-9) ppm.

IR (ATR): 3309, 3158, 3039, 3014, 2958, 2930, 2895, 1587, 1569, 1505, 1455, 1362, 1287, 1212, 1148, 1075, 1024, 753, 695, 464 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 242.1 (85) [M^+], 209.1 (100), 194.1 (63), 167.0 (30).

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{S}$, ber.: 243.0956, gef.: 243.0956.

2-((2-Chlorophenyl)amino)-N-methylbenzothioamid (18b)

Ausbeute: 127 mg (92%), gelber Feststoff.

Smp.: 113-115 °C.

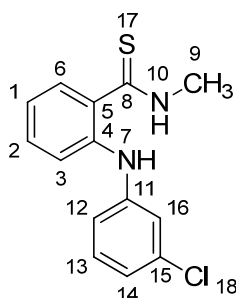
¹H-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.56 (d, *J* = 4.5 Hz, 1H, 10-H), 8.64 (s, 1H, 7-H), 7.44 (dd, *J* = 8.0 / 1.4 Hz, 1H, 6-H), 7.37-7.31 (m, 2H, 3-H, 15-H), 7.29-7.18 (m, 3H, 2-H, 12-H, 13-H), 7.02 (ddd, *J* = 7.6 / 6.0 / 2.0 Hz, 1H, 1-H), 6.89 (ddd, *J* = 8.2 / 7.0 / 1.8 Hz, 1H, 14-H), 3.10 (d, *J* = 4.5 Hz, 3H, 9-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 195.9 (o, C-8), 139.1 (o, C-4), 138.7 (o, C-11), 132.2 (o, C-5), 130.0 (+, C-6), 129.9 (+, C-15), 127.8 (+, C-2), 127.7 (+, C-13), 121.8 (o, C-16), 121.3 (+, C-14), 121.1 (+, C-1), 118.4 (+, C-3), 116.4 (+, C-12), 32.5 (+, C-9) ppm.

IR (ATR): 3281, 3255, 3209, 3062, 2960, 2928, 1585, 1515, 1456, 1317, 1255, 1035, 943, 741, 523, 489 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 276.1 (24) [M⁺], 242.2 (100), 229.1 (36).

HRMS (ESI): C₁₄H₁₃N₂SClNa, ber.: 299.0386, gef.: 299.0381.

2-((3-Chlorophenyl)amino)-N-methylbenzothioamid (18c)

Ausbeute: 116 mg (84%), gelber Feststoff.

Smp.: 96-98 °C.

¹H-NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆): δ = 10.37 (d, *J* = 4.7 Hz, 1H, 10-H), 8.26 (s, 1H, 7-H), 7.34-7.26 (m, 3H, 2-H, 3-H, 6-H,), 7.20 (dd, *J* = 8.3 / 8.0 Hz, 1H, 13-H), 7.01 (ddd, *J* = 7.4 / 7.2 /

1.4 Hz, 1H, 1-H), 6.97 (dd, $J = 2.2 / 2.1$ Hz, 1H, 16-H), 6.92 (dd, $J = 8.3 / 2.2$ Hz, 1H, 12-H), 6.83 (dd, $J = 8.0 / 2.1$ Hz, 1H, 14-H), 3.04 (d, $J = 4.7$ Hz, 3H, 9-H) ppm.

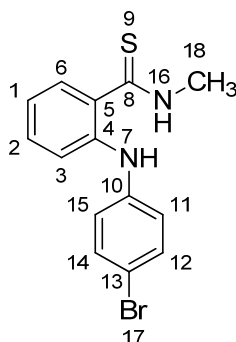
^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 196.5$ (o, C-8), 145.1 (o, C-11), 138.3 (o, C-4), 133.5 (o, C-15), 133.4 (o, C-5), 130.6 (+, C-13), 129.9 (+, C-2), 128.5 (+, C-6), 121.4 (+, C-1), 119.7 (+, C-3), 119.4 (+, C-14), 116.0 (+, C-16), 115.3 (+, C-12), 32.6 (+, C-9) ppm.

IR (ATR): 3249, 3189, 3049, 2962, 2932, 1583, 1514, 1462, 1408, 1300, 1238, 1161, 1109, 1073, 1032, 942, 847, 784, 746, 697, 687, 676, 545, 527, 443 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 276.1 (75) [M^+], 243.1 (100), 228.1 (39).

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_2\text{SClNa}$, ber.: 299.0386, gef.: 299.0390.

2-((4-Bromophenyl)amino)-N-methylbenzothioamid (18d)



Ausbeute: 128 mg (80%), gelber Feststoff.

Smp.: 158-160 °C.

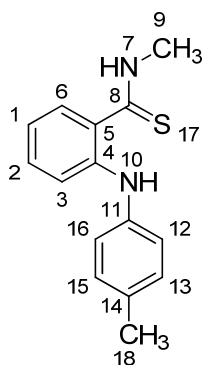
^1H -NMR (600 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 10.39$ (d, $J = 4.5$ Hz, 1H, 16-H), 8.30 (s, 1H, 7-H), 7.38-7.34 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.32-7.23 (m, 3H, 2-H, 3-H, 6-H), 6.98-6.93 (m, 3H, 1-H, 11-H, 15-H), 3.06 (d, $J = 4.5$ Hz, 3H, 18-H) ppm.

^{13}C -NMR (150 MHz, DMSO- d_6): $\delta = 196.4$ (o, C-8), 142.4 (o, C-10), 139.1 (o, C-4), 132.4 (o, C-5), 131.7 (+, C-12, C-14), 129.9 (+, C-2), 128.4 (+, C-6), 120.7 (+, C-1), 119.2 (+, C-11, C-15), 118.4 (+, C-3), 111.2 (o, C-13), 32.6 (+, C-18) ppm.

IR (ATR): 3345, 3253, 3162, 3084, 3033, 2956, 2929, 2888, 1579, 1505, 1485, 1460, 1357, 1317, 1282, 1253, 1165, 1069, 942, 829, 743, 604, 494 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 320.0 (100) [M^+], 288.1 (31), 207.1 (76), 166.1 (69).

HRMS (ESI): $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SBr}$, ber.: 321.0061, gef.: 321.0067.

N-Methyl-2-(*p*-tolylamino)benzothioamid (**18e**)

Ausbeute: 118 mg (92%), gelber Feststoff.

Smp.: 118-120 °C.

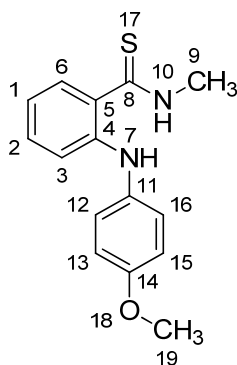
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.27 (s, 1H, 10-H), 7.83 (bs, 1H, 7-H), 7.22-7.16 (m, 3H, 2-H, 3-H, 6-H), 7.09 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 7.02-7.01 (m, 2H, 12-H, 16-H), 6.77 (ddd, *J* = 7.4 / 7.2 / 1.4 Hz, 1H, 1-H), 3.27 (d, *J* = 4.9 Hz, 3H, 9-H), 2.30 (s, 3H, 18-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 199.2 (o, C-8), 142.7 (o, C-4), 139.3 (o, C-11), 132.0 (o, C-14), 130.8 (+, C-2), 129.9 (+, C-13, C-15), 129.3 (o, C-5), 126.8 (+, C-6), 120.6 (+, C-12, C-16), 119.0 (+, C-1), 116.2 (+, C-3), 32.9 (+, C-9), 20.8 (+, C-18) ppm.

IR (ATR): 3351, 3288, 3164, 3023, 2955, 2929, 1587, 1511, 1462, 1356, 1322, 1258, 1211, 1167, 1038, 941, 878, 806, 744, 603, 499 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): *m/z* (%) = 256.2 (97) [M⁺], 223.3 (100), 208.2 (59).

HRMS (ESI): C₁₅H₁₇N₂S, ber.: 257.1112, gef.: 257.1114.

2-((4-Methoxyphenyl)amino)-*N*-methylbenzothioamid (**18f**)

Ausbeute: 127 mg (93%), gelber Feststoff.

Smp.: 122-123 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.26 (s, 1H, 7-H), 7.86 (s, 1H, 10-H), 7.17-7.13 (m, 2H, 2-H, 6-H), 7.07 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 12-H, 16-H), 7.03 (d, J = 8.2 Hz, 1H, 3-H), 6.85 (d, J = 8.8 Hz, 2H, 13-H, 15-H), 6.72 (dd, J = 7.8 / 7.3 Hz, 1H, 1-H), 3.78 (s, 3H, 19-H), 3.28 (d, J = 3.8 Hz, 3H, 9-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 199.0 (o, C-8), 155.8 (o, C-14), 144.0 (o, C-4), 134.7 (o, C-11), 131.0 (+, C-2), 128.2 (o, C-5), 126.7 (+, C-6), 123.7 (+, C-12, C-16), 118.2 (+, C-1), 115.1 (+, C-3), 114.7 (+, C-13, C-15), 55.6 (+, C-19), 32.9 (+, C-9) ppm.

IR (ATR): 3158, 3035, 2952, 2928, 2891, 2829, 1595, 1574, 1511, 1459, 1360, 1320, 1285, 1240, 1035, 938, 806, 741, 604 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 272.2 (100) $[\text{M}^+]$, 239.2 (52).

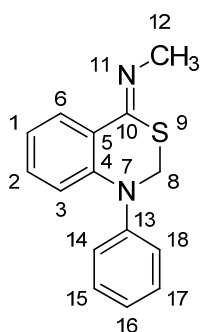
HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{OSNa}$, ber.: 295.0881, gef.: 295.0875.

4.5.2.4 Synthesen der 1-Aryl-1,3-benzothiazin-Derivate aus Benzothioamiden

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.5 mmol der N-Methyl-2-(arylamino)benzothioamide **18a-f** wurde in 20 mL Chloroform gelöst, 0.1 mL Formaldehyd und 1 mL 0.5 M Salzsäure wurden zugegeben. Es wurde 3 Stunden bei 60 °C erwärmt und danach mit Na_2CO_3 neutralisiert. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis: PE:EE = 3:1).

(*Z*)-*N*-(1-Phenyl-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**19a**)



Ausbeute: 116 mg (91%), gelbes Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.24 (dd, J = 8.2 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.31-7.25 (m, 3H, 2-H, 15-H, 17-H), 7.10-7.04 (m, 4H, 1-H, 14-H, 16-H, 18-H), 7.00 (dd, J = 8.2 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 5.07 (s, 2H, 8-H), 3.35 (s, 3H, 12-H) ppm.

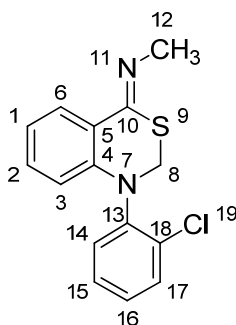
$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.4 (o, C-10), 146.3 (o, C-13), 144.5 (o, C-4), 130.7 (+, C-2), 129.4 (+, C-15, C-17), 127.1 (+, C-6), 126.7 (o, C-5), 123.8 (+, C-3), 123.3 (+, C-16), 123.2 (+, C-1), 122.0 (+, C-14, C-18), 52.0 (-, C-8), 41.0 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3061, 2924, 2846, 1636, 1588, 1493, 1475, 1353, 1276, 1153, 1009, 912, 746, 693, 614 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 254.1 (90) [M^+], 221.1 (72), 193.1 (100), 167.0 (26).

HRMS (ESI): $C_{15}H_{15}N_2S$, ber.: 255.0956, gef.: 255.0957.

(Z)-*N*-(1-(2-Chlorphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**19b**)



Ausbeute: 123 mg (85%), gelbes Öl.

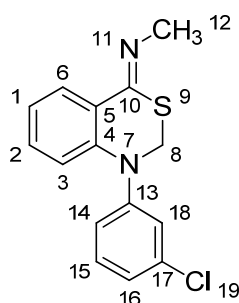
$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, CDCl_3): δ = 8.28 (dd, J = 8.2 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.48 (dd, J = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 17-H), 7.23-7.15 (m, 3H, 2-H, 15-H, 16-H), 7.09 (dd, J = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 14-H), 7.02 (ddd, J = 8.2 / 7.0 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 6.66 (dd, J = 8.2 / 1.2 Hz, 1H, 3-H), 4.99 (s, 2H, 8-H), 3.41 (s, 3H, 12-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, CDCl_3): δ = 157.5 (o, C-10), 145.4 (o, C-4), 143.4 (o, C-13), 131.0 (+, C-2), 130.9 (o, C-18), 130.8 (+, C-17), 129.0 (+, C-14), 127.9 (+, C-15), 126.9 (+, C-16), 126.8 (+, C-6), 125.2 (o, C-5), 122.2 (+, C-3), 122.1 (+, C-1), 51.5 (-, C-8), 41.0 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3061, 2928, 1636, 1584, 1515, 1476, 1363, 1316, 1258, 1034, 947, 915, 743, 643, 585, 487 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 288.1 (100) [M^+], 227.1 (50).

HRMS (ESI): $C_{15}H_{14}N_2\text{SCl}$, ber.: 289.0566, gef.: 289.0557.

(Z)-*N*-(1-(3-Chlorphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**19c**)

Ausbeute: 111 mg (77%), gelbes Öl.

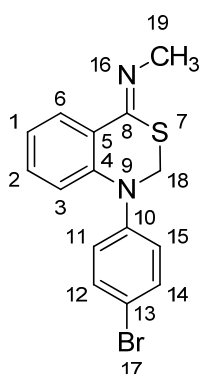
¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (dd, *J* = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.32 (ddd, *J* = 8.1 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.20 (t, *J* = 8.1 Hz, 1H, 15-H), 7.16 (ddd, *J* = 8.0 / 7.0 / 1.3 Hz, 1H, 1-H), 7.05-7.02 (m, 2H, 3-H, 18-H), 6.99 (ddd, *J* = 8.1 / 2.1 / 1.0 Hz, 1H, 14-H), 6.92 (ddd, *J* = 8.1 / 2.1 / 1.0 Hz, 1H, 16-H), 5.06 (s, 2H, 8-H), 3.34 (s, 3H, 12-H) ppm.

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): δ = 157.0 (o, C-10), 147.6 (o, C-13), 143.7 (o, C-4), 135.2 (o, C-17), 130.9 (+, C-2), 130.4 (+, C-15), 127.4 (o, C-5), 127.3 (+, C-6), 124.4 (+, C-3), 124.3 (+, C-1), 122.9 (+, C-14), 121.3 (+, C-18), 119.3 (+, C-16), 51.7 (-, C-8), 41.1 (+, C-12) ppm.

IR (ATR): 3063, 3011, 2930, 1685, 1636, 1586, 1475, 1453, 1289, 1190, 1111, 1039, 980, 917, 866, 748, 643, 616, 440 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 289.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₅H₁₄N₂SCl, ber.: 289.0566, gef.: 289.0568.

(Z)-*N*-(1-(4-Bromphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**19d**)

Ausbeute: 153 mg (92%), gelbes Öl.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.24 (dd, *J* = 8.2 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.41-7.37 (m, 2H, 12-H, 14-H), 7.29 (ddd, *J* = 8.2 / 7.2 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.13 (ddd, *J* = 8.2 / 7.2 / 1.2 Hz, 1H, 1-

H), 7.00 (dd, $J = 8.2 / 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 6.95-6.92 (m, 2H, 11-H, 15-H), 5.04 (s, 2H, 18-H), 3.34 (s, 3H, 19-H) ppm.

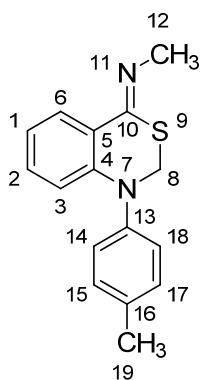
^{13}C -NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.1$ (o, C-8), 145.5 (o, C-10), 144.0 (o, C-4), 132.4 (+, C-12, C-14), 130.9 (+, C-2), 127.3 (+, C-6), 127.2 (o, C-5), 124.2 (+, C-3), 124.0 (+, C-1), 123.2 (+, C-11, C-15), 115.7 (o, C-13), 51.9 (+, C-18), 41.1 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 3059, 2925, 1582, 1485, 1450, 1392, 1353, 1269, 1201, 1156, 1108, 1070, 1038, 1005, 820, 744, 493 cm^{-1} .

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 332.0 (92) [M^+], 299.1 (68), 210.1 (100), 166.0 (70).

HRMS (ESI): $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{SBr}$, ber.: 333.0061, gef.: 333.0060.

(Z)-*N*-(1-(*p*-Tolyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**19e**)



Ausbeute: 108 mg (81%), gelber Feststoff.

Smp.: 93-94 °C.

^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3): $\delta = 8.24$ (dd, $J = 8.2 / 1.6$ Hz, 1H, 6-H), 7.24 (ddd, $J = 8.2 / 7.0 / 1.6$ Hz, 1H, 2-H), 7.11 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 15-H, 17-H), 7.05 (ddd, $J = 8.2 / 7.0 / 1.2$ Hz, 1H, 1-H), 6.98 (d, $J = 8.5$ Hz, 2H, 14-H, 18-H), 6.95 (dd, $J = 8.2 / 1.2$ Hz, 1H, 3-H), 5.03 (s, 2H, 8-H), 3.35 (s, 3H, 12-H), 2.31 (s, 3H, 19-H) ppm.

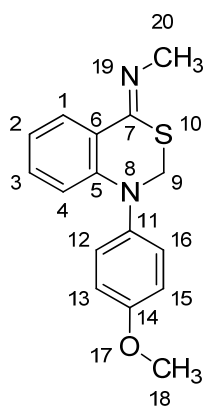
^{13}C -NMR (150 MHz, CDCl_3): $\delta = 157.6$ (o, C-10), 145.0 (o, C-4), 144.0 (o, C-13), 133.2 (o, C-16), 130.7 (+, C-2), 130.0 (+, C-15, C-17), 127.1 (+, C-6), 126.5 (o, C-5), 123.5 (+, C-3), 122.8 (+, C-1), 122.5 (+, C-14, C-18), 52.4 (-, C-8), 41.1 (+, C-12), 20.8 (+, C-19) ppm.

IR (ATR): 2912, 2846, 1599, 1587, 1560, 1508, 1476, 1449, 1423, 1389, 1356, 1321, 1301, 1274, 1204, 1136, 1116, 1094, 1041, 1008, 970, 908, 821, 712, 612, 539 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z (%) = 269.0 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{S}$, ber.: 269.1112, gef.: 269.1111.

(*Z*)-*N*-(1-(4-Methoxyphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**19f**)



Ausbeute: 131 mg (92%), gelber Feststoff.

Smp.: 107-110 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.25 (dd, *J* = 8.1 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 8.22 (ddd, *J* = 8.2 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.07-7.04 (m, 2H, 12-H, 16-H), 7.01 (ddd, *J* = 8.1 / 7.0 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 6.88-6.86 (m, 3H, 3-H, 13-H, 15-H), 4.99 (s, 2H, 9-H), 3.80 (s, 3H, 18-H), 3.38 (s, 3H, 20-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 157.5 (o, C-7), 156.4 (o, C-14), 145.5 (o, C-4), 139.8 (o, C-11), 130.7 (+, C-2), 126.9 (+, C-6), 125.7 (o, C-5), 124.9 (+, C-12, C-16), 122.8 (+, C-3), 122.1 (+, C-1), 114.7 (+, C-13, C-15), 55.5 (+, C-18), 52.8 (-, C-9), 41.0 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3011, 2957, 2920, 2908, 2835, 1588, 1506, 1478, 1449, 1393, 1323, 1280, 1032, 1004, 835, 759, 700, 547, 526 cm⁻¹.

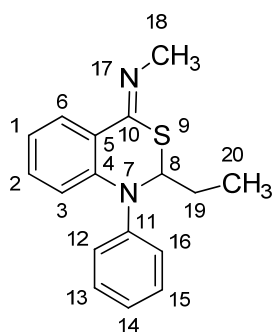
MS (ESI): *m/z* = 285.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₆H₁₇N₂OS, ber.: 285.1062, gef.: 285.1060.

4.5.2.5 Synthesen der (*Z*)-*N*-(1-Aryl-2-ethyl-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-ylidene)-methanamine und 2-Ethyl-3-methyl-1-aryl-2,3-dihydrochinazolin-4(1*H*)-thione

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

0.5 mmol der *N*-Methyl-2-(arylamino)benzothioamide **18a-f** wurde in 20 mL Chloroform gelöst, 0.1 mL Propionaldehyd und 0.1 mL 50%-ige Schwefelsäure wurden zugegeben. Es wurde 3 Stunden bei 60 °C erwärmt und danach mit Na₂CO₃ neutralisiert. Nach Reaktionsende wurde das Lösungsmittel unter Vakuum entfernt. Die Reinigung des Rohprodukts erfolgte durch Säulenchromatographie (Laufmittelverhältnis: PE:EE = 3:1).

(Z)-*N*-(2-Ethyl-1-phenyl-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methan-amin (**20a**)

Ausbeute: 90 mg, 64 %, gelber Feststoff.

Smp.: 140-142 °C.

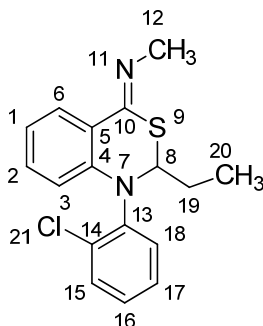
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 (dd, *J* = 8.1 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.29-7.26 (m, 3H, 2-H, 13-H, 15-H), 7.09 (ddd, *J* = 8.1 / 7.3 / 1.1 Hz, 1H, 1-H), 7.05-7.02 (m, 3H, 12-H, 14-H, 16-H), 7.00 (dd, *J* = 8.2 / 1.1 Hz, 1H, 3-H), 5.03 (dd, *J* = 9.3 / 6.3 Hz, 1H, 8-H), 3.35 (s, 3H, 18-H), 2.13-2.06 (m, 1H, 19-H), 1.98-1.91 (m, 1H, 19-H), 1.08 (t, *J* = 7.3 Hz, 3H, 20-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.4 (o, C-10), 148.3 (o, C-11), 141.4 (o, C-4), 131.0 (+, C-2), 129.4 (+, C-13, C-15), 127.4 (o, C-5), 126.3 (+, C-6), 125.8 (+, C-3), 123.3 (+, C-1), 123.1 (+, C-14), 122.2 (+, C-12, C-16), 67.0 (+, C-8), 40.9 (+, C-18), 31.1 (-, C-19), 12.0 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3311, 3161, 3038, 3014, 2960, 2929, 1587, 1570, 1506, 1456, 1362, 1310, 1255, 1163, 1037, 942, 753, 695, 574, 475 cm⁻¹.

MS (ESI): *m/z* = 283.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₇H₁₈N₂SNa, ber.: 305.1088, gef.: 305.1088.

(Z)-*N*-(1-(2-Chlorphenyl)-2-ethyl-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamin (**20b**)

Ausbeute: 104 mg (66%), gelber Feststoff.

Smp.: 120-124 °C.

¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.18 (dd, J = 8.1 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.37 (dd, J = 8.0 / 1.6 Hz, 1H, 15-H), 7.16 (ddd, J = 8.1 / 7.1 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.08 (ddd, J = 7.7 / 7.6 / 1.6 Hz, 1H, 17-H), 7.03 (ddd, J = 8.0 / 7.6 / 1.6 Hz, 1H, 16-H), 6.99 (ddd, J = 8.1 / 7.1 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 6.89 (d, J = 7.7 Hz, 1H, 18-H), 6.68 (d, J = 8.1 Hz, 1H, 3-H), 4.72 (dd, J = 9.5 / 5.5 Hz, 1H, 8-H), 3.35 (s, 3H, 12-H), 2.16 (ddq, J = 5.5 / 14.0 / 7.4 Hz, 1H, 19-H), 1.93 (ddq, J = 9.5 / 14.0 / 7.4 Hz, 1H, 19-H), 1.00 (t, J = 7.4 Hz, 3H, 20-H) ppm.

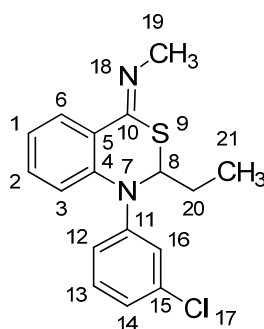
¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.6 (o, C-10), 145.2 (o, C-13), 143.0 (o, C-4), 131.3 (+, C-2), 130.9 (o, C-14), 130.8 (+, C-15), 129.0 (+, C-18), 127.8 (+, C-17), 126.8 (o, C-5), 126.4 (+, C-16), 126.1 (+, C-6), 125.2 (+, C-3), 123.0 (+, C-1), 67.3 (+, C-8), 40.9 (+, C-12), 30.5 (-, C-19), 11.5 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 3063, 2964, 2929, 2873, 1582, 1515, 1474, 1293, 1147, 1009, 940, 742, 457 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 317.1 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₇H₁₈N₂SCl, ber.: 317.0879, gef.: 317.0880.

(Z)-N-(1-(3-Chlorphenyl)-2-ethyl-1H-benzo[d][1,3]thiazin-4(2H)-yliden)-methanamin (**20c**)



Ausbeute: 106 mg (67%), gelbes Öl.

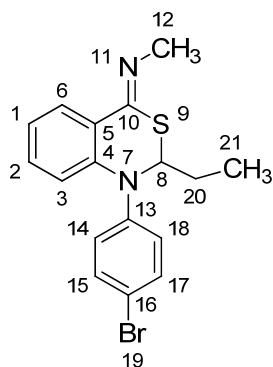
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.22 (dd, J = 8.2 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.32 (ddd, J = 8.2 / 7.2 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.19-7.14 (m, 2H, 1-H, 13-H), 7.02-6.97 (m, 3H, 3-H, 12-H, 16-H), 6.89 (ddd, J = 8.2 / 2.3 / 0.9 Hz, 1H, 14-H), 5.03 (dd, J = 9.3 / 6.3 Hz, 1H, 8-H), 3.34 (s, 3H, 19-H), 2.09-2.02 (m, 1H, 20-H), 1.96-1.89 (m, 1H, 20-H), 1.07 (t, J = 7.3 Hz, 3H, 21-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 155.8 (o, C-10), 149.5 (o, C-11), 140.4 (o, C-4), 135.0 (o, C-15), 131.1 (+, C-2), 130.2 (+, C-13), 127.8 (o, C-5), 126.5 (+, C-6), 126.0 (+, C-3), 124.2 (+, C-1), 122.8 (+, C-12), 121.6 (+, C-16), 119.6 (+, C-14), 66.5 (+, C-8), 40.9 (+, C-19), 31.0 (-, C-20), 11.9 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): 3176, 3053, 2963, 2929, 1583, 1511, 1463, 1355, 1253, 1092, 1074, 1036, 748, 682, 485, 439 cm⁻¹.

MS (DEP, 70 eV): m/z (%) = 316.1 (10) [M⁺], 287.1 (100).

HRMS (ESI): C₁₇H₁₈N₂SCl, ber.: 317.0879, gef.: 317.0877.

(Z)-*N*-(1-(4-Bromphenyl)-2-ethyl-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)-methanamin (**20d**)

Ausbeute: 83 mg (46%), gelbes Öl.

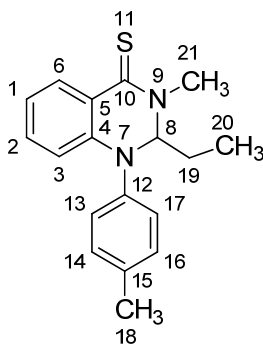
¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃): δ = 8.21 (dd, J = 8.1 / 1.6 Hz, 1H, 6-H), 7.35-7.38 (m, 2H, 15-H, 17-H), 7.30 (ddd, J = 8.2 / 7.0 / 1.6 Hz, 1H, 2-H), 7.13 (ddd, J = 8.1 / 7.0 / 1.0 Hz, 1H, 1-H), 6.98 (dd, J = 8.2 / 1.0 Hz, 1H, 3-H), 6.89-6.91 (m, 2H, 14-H, 18-H), 4.97 (dd, J = 9.3 / 6.3 Hz, 1H, 8-H), 3.34 (s, 3H, 12-H), 2.10-2.02 (m, 1H, 20-H), 1.96-1.89 (m, 1H, 20-H), 1.06 (t, J = 7.3 Hz, 3H, 21-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, CDCl₃): δ = 156.0 (o, C-10), 147.6 (o, C-13), 140.9 (o, C-4), 132.4 (+, C-15, C-17), 131.3 (+, C-2), 127.8 (o, C-5), 126.6 (+, C-6), 126.0 (+, C-3), 124.1 (+, C-1), 123.7 (+, C-14, C-18), 115.7 (o, C-16), 67.0 (+, C-8), 41.0 (+, C-12), 31.1 (-, C-20), 12.1 (+, C-21) ppm.

IR (ATR): 3263, 3168, 3037, 2956, 2889, 1580, 1506, 1486, 1461, 1358, 1319, 1038, 1006, 942, 746, 684 cm⁻¹.

MS (ESI): m/z = 361.0 [M+H]⁺.

HRMS (ESI): C₁₇H₁₈N₂SBr: ber.: 361.0374, gef.: 361.0374.

2-Ethyl-3-methyl-1-(p-tolyl)-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-thion (**20e**)

Ausbeute: 68 mg, 46 %. gelber Feststoff.

Smp.: 96-99 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.43 (dd, J = 8.1 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.25 (ddd, J = 8.1 / 7.1 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 7.04 (d, J = 8.2 Hz, 2H, 14-H, 16-H), 6.98 (ddd, J = 8.1 / 7.1 / 1.2 Hz, 1H, 1-H), 6.93-6.89 (m, 3H, 3-H, 13-H, 17-H), 4.96 (dd, J = 8.6 / 6.0 Hz, 1H, 8-H), 3.48 (s, 3H, 21-H), 2.25 (s, 3H, 18-H), 1.83-1.67 (m, 2H, 19-H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H, 20-H) ppm.

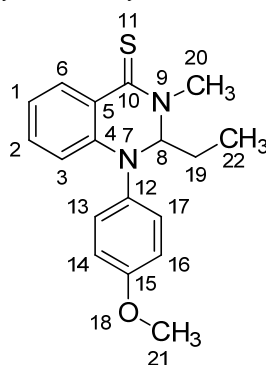
$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 186.6 (o, C-10), 144.7 (o, C-12), 138.2 (o, C-4), 133.9 (o, C-15), 132.5 (+, C-2), 132.1 (+, C-6), 130.1 (+, C-14, C-16), 127.5 (o, C-5), 122.2 (+, C-1), 122.1 (o, C-13, C-17), 121.1 (+, C-3), 81.3 (+, C-8), 43.0 (+, C-21), 25.1 (-, C-19), 20.8 (+, C-18), 10.3 (+, C-20) ppm.

IR (ATR): 2965, 2923, 2873, 1646, 1600, 1568, 1475, 1378, 1251, 1146, 1082, 914, 809, 758, 675, 644, 507 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 319.2 $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{S}$, ber.: 297.1425, gef.: 297.1419.

2-Ethyl-1-(4-methoxyphenyl)-3-methyl-2,3-dihydrochinazolin-4(1H)-thion (20f)



Ausbeute: 84 mg (54%), gelber Feststoff.

Smp.: 107-110 $^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.43 (dd, J = 8.2 / 1.5 Hz, 1H, 6-H), 7.23 (ddd, J = 8.2 / 7.2 / 1.5 Hz, 1H, 2-H), 6.98-6.93 (m, 3H, 1-H, 13-H, 17-H), 6.82-6.76 (m, 3H, 3-H, 14-H, 16-H), 4.87 (dd, J = 8.5 / 6.0 Hz, 1H, 8-H), 3.72 (s, 3H, 21-H), 3.48 (s, 3H, 20-H), 1.82-1.67 (m, 2H, 19-H), 0.99 (t, J = 7.4 Hz, 3H, 22-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): δ = 186.6 (o, C-10), 156.8 (o, C-15), 140.6 (o, C-12), 138.9 (o, C-4), 132.6 (+, C-2), 132.1 (+, C-6), 127.1 (o, C-5), 124.6 (+, C-13, C-17), 121.9 (+, C-1), 120.7 (+, C-3), 114.8 (+, C-14, C-16), 81.8 (+, C-8), 55.6 (+, C-21), 43.0 (+, C-20), 25.2 (-, C-19), 10.3 (+, C-22) ppm.

IR (ATR): 2962, 2930, 2902, 2873, 2829, 1563, 1538, 1498, 1472, 1371, 1238, 1217, 1142, 1030, 830, 813, 791, 763, 672, 643 cm^{-1} .

MS (ESI): m/z = 313.1 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

HRMS (ESI): $\text{C}_{18}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{OS}$, ber.: 313.1375, gef.: 313.1376.

5. Röntgenstrukturanalytischer Teil

5.1 Röntgenstrukturanalyse des 3-Methyl-1-phenylchinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithions **5a** (CCDC-1016685)

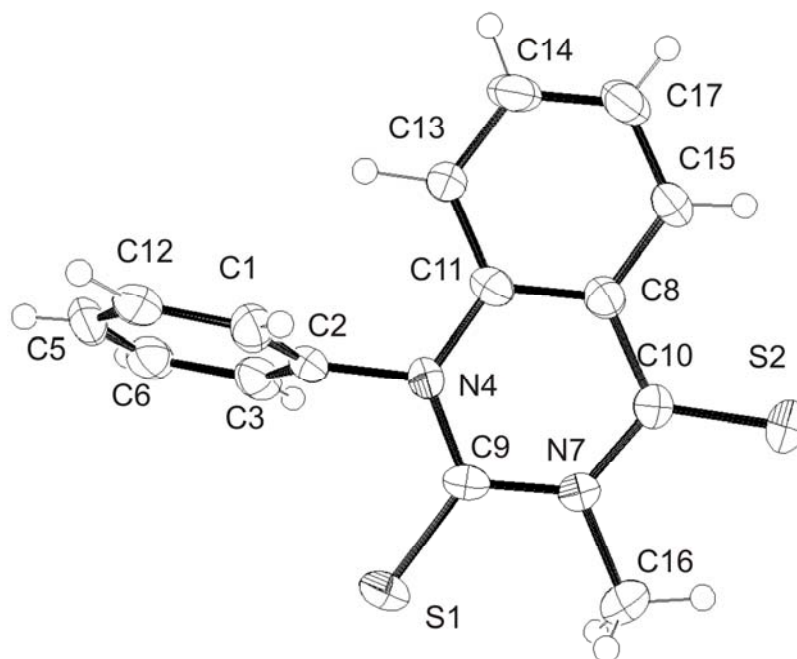


Abb. 5.1: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von 3-Methyl-1-phenylchinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithions **5a**.

Tab. 5.1.1: Kristalldaten des 3-Methyl-1-phenylchinazolin-2,4(1*H*,3*H*)-dithions **5a**.

Empirische Formel	C ₁₇ H ₁₂ S ₂ N ₂
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr. 2)
<i>Z</i>	2
<i>a</i> / Å	8.711(6)
<i>b</i> / Å	9.058(4)
<i>c</i> / Å	9.566(4)
α / °	81.15(4)
β / °	80.30(5)
γ / °	64.17(5)
<i>V</i> / Å ³	666.9(6)
<i>R</i> 1 (all data)	0.1218
<i>wR</i> 2 (all data)	0.1570

Tab. 5.1.2: Ausgewählte Bindungslängen von **5a**.

Position	Bindungslänge [Å]	Position	Bindungslänge [Å]
C10-S2	1.6470(8)	N7-C9	1.3899(7)
C9-S1	1.6593(7)	N7-C10	1.3962(6)
N4-C11	1.3977(6)	C8-C10	1.4704(6)
N4-C9	1.3830(6)	N7-C16	1.4708(6)

Tab. 5.1.3: Ausgewählte Bindungswinkel von **5a**.

Position	Bindungswinkel [°]	Position	Bindungswinkel [°]
C8-C10-S2	122.738(42)	C2-N4-C11	118.622(26)
S2-C10-N7	122.074(25)	S1-C9-N4	121.821(31)
C16-N7-C9	117.510(45)		

5.2 Röntgenstrukturanalyse des Carbonyl-bis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-(4-iodphenyl)-1*H*-indazol-3-yliden)rhodium(I) hexafluorophosphats **6b** (CCDC-972481)

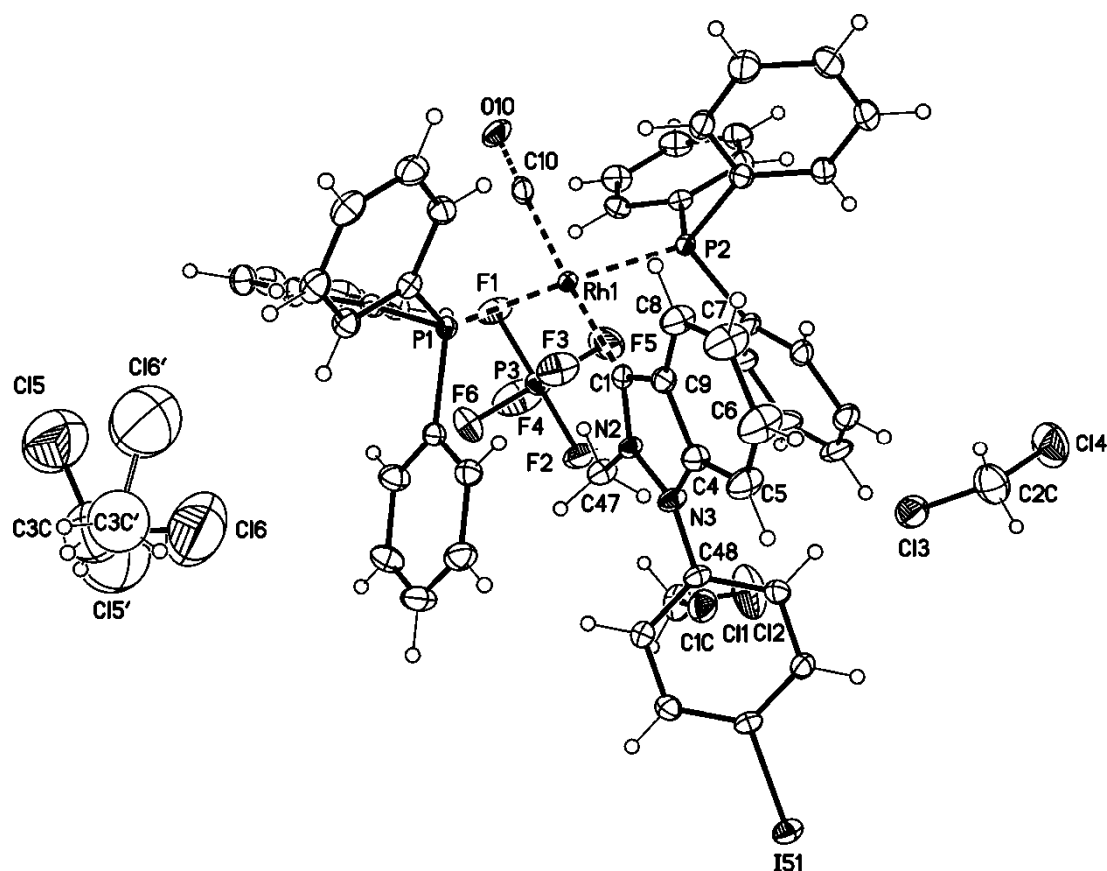


Abb. 5.2: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Carbonyl-bis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-(4-iodphenyl)-1*H*-indazol-3-yliden)rhodium(I) hexafluorophosphats **6b**.

Tab. 5.2.1: Kristalldaten des Carbonyl-bis(triphenylphosphin)(2-methyl-1-(4-iodphenyl)-1*H*-indazol-3-yliden)rhodium(I) hexafluorophosphats **6b**.

Empirische Formel	$\text{C}_{51}\text{H}_{41}\text{IN}_2\text{OP}_2\text{Rh} \cdot \text{F}_6\text{P} \cdot 3(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr.14)
Z	4
a / Å	14.314 (1)
b / Å	26.691 (2)
c / Å	15.045 (1)
β / °	99.43 (1)

$V / \text{\AA}^3$	5670.3 (7)
$R[F^2 > 2\delta(F^2)]$	0.032
$wR(F^2)$	0.086

Tab. 5.2.2: Ausgewählte Bindungslängen von **6b**.

Position	Bindungslänge [\AA]	Position	Bindungslänge [\AA]
Rh1—C10	1.863 (3)	N3—C48	1.431 (3)
Rh1—C1	2.060 (2)	N2—N3	1.396 (3)
Rh1—P1	2.3144 (7)	P1—C11	1.8220 (2)
Rh1—P2	2.3161 (6)	C10—O10	1.145 (3)
C1—N2	1.330 (3)	N2—C47	1.460 (3)
C1—C9	1.435 (3)	N3—C4	1.363 (3)

Tab. 5.2.3: Ausgewählte Bindungswinkel von **6b**.

Position	Bindungswinkel [$^\circ$]	Position	Bindungswinkel [$^\circ$]
O10-C10-Rh1	176.0(3)	C10-Rh1-P1	90.8(8)
C10-Rh1-C1	172.2(7)	P2-Rh1-P1	175.5(0)
C1—Rh1—P1	89.85 (7)	C1—N2—N3	112.6 (2)
C10—Rh1—P2	91.17 (8)	C1—N2—C47	127.2 (2)
C1—Rh1—P2	88.66 (7)	N3—N2—C47	120.2 (2)
P1—Rh1—P2	175.50 (2)	C4—N3—N2	106.5 (2)
N2—C1—C9	105.0 (2)	C4—N3—C48	127.9 (2)
N2—C1—Rh1	127.90 (18)	N2—N3—C48	124.6 (2)
C9—C1—Rh1	127.07 (18)	N3—C4—C5	129.8 (2)

5.3 Röntgenstrukturanalyse des Indazolcarben-dimers **8c** (CCDC-972482)

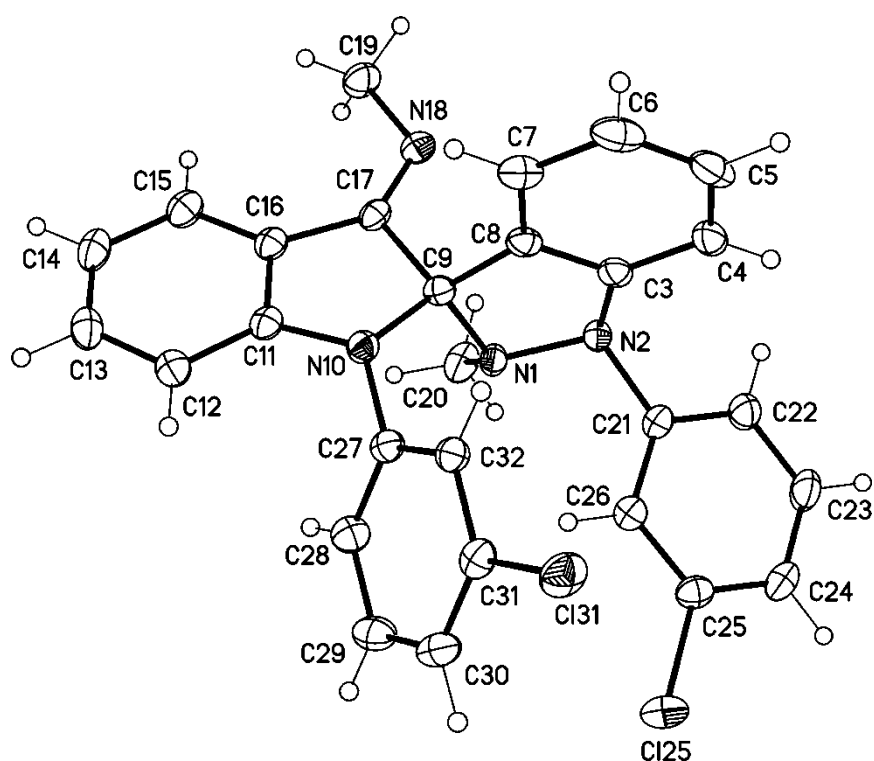


Abb. 5.3: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Indazolcarben-dimer **8c**.

Tab. 5.3.1: Kristalldaten des Indazolcarben-dimers **8c**.

Empirische Formel	$\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_4$
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/$ (Nr.14) <i>c</i>
<i>Z</i>	4
<i>a</i> / Å	13.522 (1)
<i>b</i> / Å	14.131 (1)
<i>c</i> / Å	12.306 (1)
β / °	94.16 (1)
<i>V</i> / Å ³	2345.2 (3)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.032
$wR(F^2)$	0.086

Tab. 5.3.2: Ausgewählte Bindungslängen von **8c**.

Position	Bindungslänge [Å]	Position	Bindungslänge [Å]
N1—C20	1.4598 (17)	C9—N10	1.4819 (16)
N1—N2	1.4632 (14)	C9—C17	1.5520 (18)
N1—C9	1.4840 (16)	N10—C11	1.3963 (17)
N2—C3	1.4122 (18)	N10—C27	1.4227 (17)
N2—C21	1.4455 (17)	N18—C19	1.4626 (18)
C17—N18	1.2713 (17)	C31—Cl31	1.7453 (14)
C25—Cl25	1.7482 (14)		

Tab. 5.3.3: Ausgewählte Bindungswinkel von **8c**.

Position	Bindungswinkel [°]	Position	Bindungswinkel [°]
C20—N1—N2	108.69 (10)	N18—C17—C9	117.95 (11)
C20—N1—C9	116.58 (10)	C17—N18—C19	119.27 (12)
N2—N1—C9	108.82 (10)	N10—C9—N1	109.72 (10)
C3—N2—C21	115.77 (11)	N10—C9—C8	114.51 (11)
C3—N2—N1	105.84 (10)	N1—C9—C8	102.31 (10)
C21—N2—N1	112.04 (10)	N10—C9—C17	102.29 (10)
C8—C3—C4	121.12 (13)	C11—N10—C27	122.33 (11)
C8—C3—N2	111.14 (11)	C11—N10—C9	109.93 (10)
C4—C3—N2	127.73 (13)	C27—N10—C9	120.20 (10)
C12—C11—N10	126.70 (12)	N10—C11—C16	111.76 (11)
C24—C25—Cl25	118.66 (11)	C30—C31—Cl31	119.29 (11)

5.4 Röntgenstrukturanalyse des 2-Chlor-N-(2-((1-(2-chlorphenyl)-1,2-dihydrochinazolin-4-yl)(methylimino)methyl)-phenyl)-anilins **9b**. (CCDC-972483)

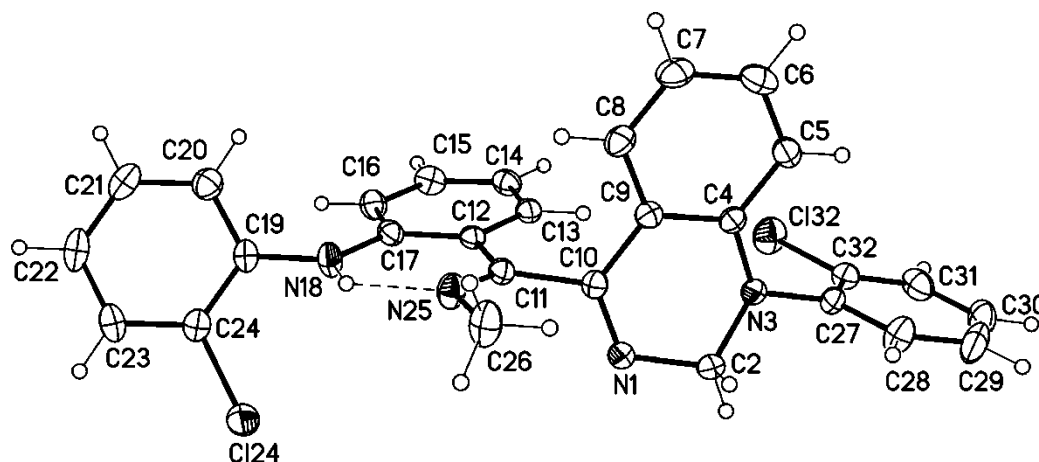


Abb. 5.4: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von 2-Chlor-N-(2-((1-(2-chlorphenyl)-1,2-dihydrochinazolin-4-yl)(methylimino)methyl)-phenyl)-anilins **9b**.

Tab. 5.4.1: Kristalldaten des 2-Chlor-N-(2-((1-(2-chlorphenyl)-1,2-dihydrochinazolin-4-yl)(methylimino)methyl)-phenyl)-anilins **9b**.

Empirische Formel	C ₂₈ H ₂₂ Cl ₂ N ₄
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / (Nr.14)
<i>Z</i>	4
<i>a</i> / Å	14.690 (1)
<i>b</i> / Å	7.488 (1)
<i>c</i> / Å	21.484 (2)
β / °	90.75 (1)
<i>V</i> / Å ³	2363.0 (4)
<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 <i>σ</i> (<i>F</i> ²)]	0.040
<i>wR</i> (<i>F</i> ²)	0.093

Tab. 5.4.2: Ausgewählte Bindungslängen von **9b**.

Position	Bindungslänge [Å]	Position	Bindungslänge [Å]
N1—C10	1.281 (2)	C17—N18	1.378 (2)
N1—C2	1.460 (2)	N25-H18	1.9839(1)
C2—N3	1.4629 (19)	N18—H18	0.862 (14)
N3—C4	1.3891 (19)	C24—Cl24	1.7386 (17)
N3—C27	1.4206 (19)	N25—C26	1.466 (2)
C11—N25	1.284 (2)	C32—Cl32	1.7400 (17)

Tab. 5.4.3: Ausgewählte Bindungswinkel von **9b**.

Position	Bindungswinkel [°]	Position	Bindungswinkel [°]
C10—N1—C2	115.31 (13)	N18—C17—C16	121.48 (14)
N1—C2—N3	111.64 (12)	N18—C17—C12	119.62 (14)
C17—N18—C19	126.83 (14)	C4—N3—C27	120.33 (13)
C17—N18—H18	115.2 (13)	C31—C32—Cl32	119.23 (13)
C19—N18—H18	117.9 (13)	C24—C19—N18	120.15 (14)
C4—N3—C2	115.20 (12)	N25—C11—C12	122.35 (14)
C27—N3—C2	117.63 (12)	N25—H18—N18	138.18(27)
N3—C4—C5	124.08 (14)	N1—C10—C9	124.17 (14)
N3—C4—C9	116.27 (13)	N1—C10—C11	116.72 (13)

5.5 Röntgenstrukturanalyse des Phenyl-2-((4-bromphenyl)amino)-N-methylbenzimidats **11d**. (CCDC-1029374)

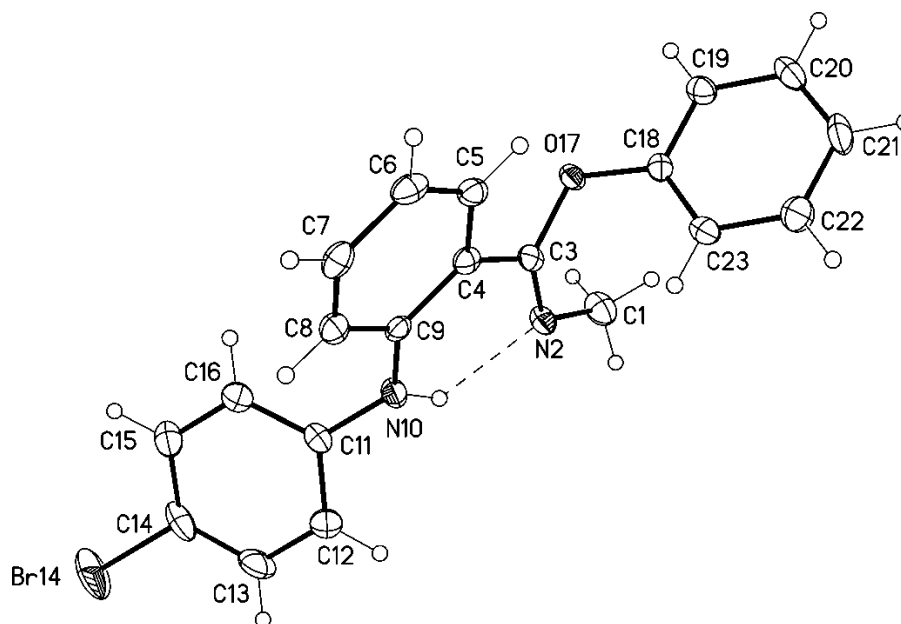


Abb. 5.5: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von Phenyl-2-((4-bromphenyl)amino)-N-methylbenzimidats **11d**.

Tab. 5.5.1: Kristalldaten des Phenyl-2-((4-bromphenyl)amino)-N-methylbenzimidats **11d**.

Empirische Formel	C ₂₀ H ₁₇ BrN ₂ O
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	C2/c (Nr.15)
Z	8
a / Å	30.4476 (15)
b / Å	7.7584 (4)
c / Å	16.7418 (10)
β / °	121.741 (4)
V / Å ³	3363.3 (3)
R[F ² > 2δ(F ²)]	0.043
wR(F ²)	0.093

Tab. 5.5.2: Ausgewählte Bindungslängen von **11d**.

Position	Bindungslänge [Å]	Position	Bindungslänge [Å]
C1—N2	1.459 (4)	N10—C11	1.410 (4)
N2—C3	1.268 (4)	N10—H10	0.860 (18)
C3—O17	1.400 (3)	O17—C18	1.392 (4)
C9—N10	1.374 (4)	C14—Br14	1.909 (3)
N2-H10	2.066(5)		

Tab. 5.5.3: Ausgewählte Bindungswinkel von **11d**.

Position	Bindungswinkel [°]	Position	Bindungswinkel [°]
N2—C3—O17	121.8 (3)	C18—O17—C3	117.6 (2)
N2—C3—C4	124.0 (3)	N10—C9—C8	120.5 (3)
O17—C3—C4	114.1 (3)	N10—C9—C4	121.2 (3)
C9—N10—C11	125.8 (3)	C16—C11—N10	122.1 (3)
C9—N10—H10	117 (2)	C12—C11—N10	119.0 (3)
C11—N10—H10	116 (2)	C13—C14—Br14	119.0 (3)
C15—C14—Br14	119.0 (3)		

5.6 Röntgenstrukturanalyse des (Z)-N-(1-(4-Methylphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamins 19e. (CCDC-Nr lag zum Zeitpunkt der Drucklegung noch nicht vor.)

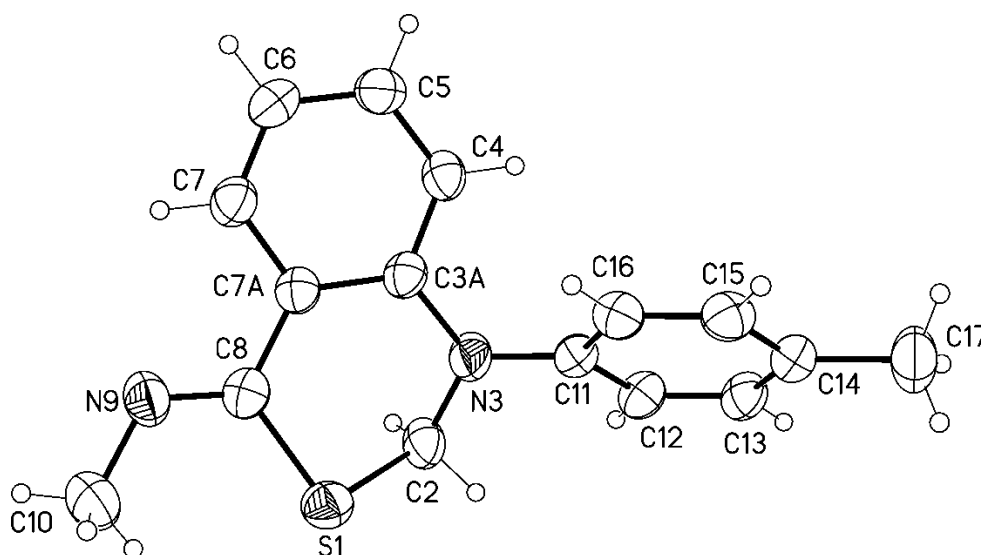


Abb. 5.6: Ergebnisse einer Röntgenstrukturanalyse von (Z)-N-(1-(4-Methylphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamins **19e**.

Tab. 5.6.1: Kristalldaten des (Z)-N-(1-(4-Methylphenyl)-1*H*-benzo[*d*][1,3]thiazin-4(2*H*)-yliden)methanamins **19e**.

Empirische Formel	C ₁₆ H ₁₆ N ₂ S
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> -1 (Nr.2)
<i>Z</i>	2
<i>a</i> / Å	6.7945 (7)
<i>b</i> / Å	9.1927 (18)
<i>c</i> / Å	12.1901 (9)
α / °	105.171 (11)
β / °	100.801 (8)
γ / °	104.834 (13)
<i>V</i> / Å ³	683.45 (17)
$R[F^2 > 2\sigma(F^2)]$	0.060
$wR(F^2)$	0.159

Tab. 5.6.2: Ausgewählte Bindungslängen von **19e**.

Position	Bindungslänge [Å]	Position	Bindungslänge [Å]
S1—C8	1.781 (3)	N9—C10	1.450 (4)
S1—C2	1.820 (3)	C7A—C8	1.485 (4)
C2—N3	1.432 (4)	C3A—C7A	1.419 (4)
N3—C3A	1.400 (4)	C8—N9	1.270 (4)
N3—C11	1.412 (4)		

Tab. 5.6.3: Ausgewählte Bindungswinkel von **19e**.

Position	Bindungswinkel [°]	Position	Bindungswinkel [°]
C8—S1—C2	95.78 (15)	C3A—N3—C11	122.7 (2)
N3—C2—S1	112.8 (2)	C3A—N3—C2	116.2 (3)
N3—C2—H2A	109.0	C11—N3—C2	120.9 (2)
S1—C2—H2A	109.0	C4—C3A—N3	119.7 (3)
C8—N9—C10	120.4 (3)	C4—C3A—C7A	119.0 (3)
N9—C8—C7A	119.5 (3)	N3—C3A—C7A	121.2 (3)
N9—C8—S1	122.7 (3)	C5—C4—C3A	121.5 (3)
C7A—C8—S1	117.6 (2)		

6. Literaturverzeichnis

- [1] Y. M. Liu, J. S. Yang, Q. H. Liu, *Chem. Pharm. Bull.* **2004**, *52*, 454.
- [2] A. Raman, S. Malik, S. S. Hasan, M. I. Choudhary, C. Z. Ni, J. Clardy, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 1993.
- [3] Z. Ali, D. Ferreira, P. Carvalho, M. A. Avery, I. A. Khan, *J. Nat. Chem.* **2008**, *71*, 1111.
- [4] N. Lebouvier, F. Pagniez, M. Duflos, P. L. Pape, Y. M. Na, G. Le Baut, M. L. Borgne, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2007**, *17*, 3686.
- [5] J.-H. Sun, C. A. Teleha, J. S. Yan, J. D. Rodgers, D. A. Nugiel, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 5627.
- [6] C. Graebe, H. Caro, *Ber. dtsch. Chem. Ges.* **1870**, 746.
- [7] O. H. Wilhelms, M. J. Linssen, L. Lipponer, W. Seilnacht, *Int. J. Tissue React.* **1990**, *12*, 101.
- [8] S. Nakayama, K. Roelofs, V. T. Lee, H. O. Sintim, *Molec. BioSyst.* **2012**, *8*, 726.
- [9] G. Dyckhoff, P. K. Plinkert, S. U. Walk-Fritz, T. Hoppe-Tichy, *Drugs and Ther. Stud.* **2011**, *1*, 31.
- [10] A. Christodoulou, I. K. Kostakis, V. Kourafalos, N. Pouli, P. Marakos, I. P. Trougakos, O. E. Tsitsilonis, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2011**, *21*, 3110.
- [11] A. C. Ketron, W. A. Denny, D. E. Graves, N. Osheroff, *Biochemistry* **2012**, *51*, 1730.
- [12] M. Sorrenti, L. Catenacci, G. Bruni, B. Luppi, F. Bigucci, G. Bettinetti, *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2012**, *63*, 53.
- [13] M. Roe, A. Folkes, P. Ashworth, J. Brumwell, L. Chima, S. Hunjan, I. Pretswell, W. Dangerfield, H. Ryder, P. Charlton, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1999**, *9*, 595.
- [14] P. W. Manley, P. Furet, G. Bold, J. Brueggen, J. Mestan, T. Meyer, C. R. Schnell, J. Wood, M. Haberey, A. Huth, *J. Med. Chem.* **2002**, *45*, 5687.
- [15] T. Suzuki, K. Imai, H. Nakagawa, N. Miyata, *ChemMedChem* **2006**, *1*, 1059.
- [16] T. Suzuki, M. Khan, H. Sawada, E. Imai, Y. Itoh, K. Yamatsuta, N. Tokuda, J. Takeuchi, T. Seko, H. Nakagawa, N. Miyata, *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 5760.
- [17] S. Shang, D. Zhang-Negrerie, Y. Du, K. Zhao, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 6216; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 6330.
- [18] G. M. Coppola, R. I. Mansukhani, *J. Heterocycl. Chem.* **1978**, *15*, 1169.
- [19] A. Correa, I. Tellitu, E. Dominguez, R. SanMartin, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 3501.
- [20] R. J. Abdel-Jalil, W. Voelter, M. Saeed, *Tetrahedron Lett.* **2004**, *45*, 3475.
- [21] J. Chen, W. Su, H. Wu, M. Liu, C. Jin, *Green Chem.* **2007**, *9*, 972.
- [22] G. M. Chinigo, M. Paige, S. Grindrod, E. Hamel, S. Dakshanamurthy, M. Chruszcz, W. Minor, M. L. Brown, *J. Med. Chem.* **2008**, *51*, 4620.
- [23] L. Gouilleux, J. Fehrentz, F. Winternitz, J. Martinez, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7031.
- [24] A. J. Arduengo, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [25] H.W. Wanzlick, E. Schikora, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 494.
- [26] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. L. Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 551; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 541.
- [27] H. V. Huynh, Y. Han, R. Jothibasu, J. A. Yang, *Organometallics* **2009**, *28*, 5395.
- [28] N. Pidlypnyi, J. C. Namyslo, M. H. H. Drafz, M. Nieger, A. Schmidt, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 1070.
- [29] N. Pidlypnyi, F. Uhrner, M. Nieger, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo,

- A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 7739.
- [30] N. Pidlypnyi, S. Kaul, S. Wolf, M. H. H. Drafz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B.* **2014**, 69b, 605.
- [31] N. Pidlypnyi, S. Wolf, M. Liu, K. Rissanen, M. Nieger, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2014**, 70, 8672.
- [32] J. Zhang, N. Pidlypnyi, M. Nieger, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, 12, 2737.
- [33] M. Liu, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem. Commun.* **2015**, 51, 477.
- [34] A. Schmidt, N. Münster, A. Dreger, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2851; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2790.
- [35] A. Dreger, R. Cisneros Camuña, N. Münster, T. A. Rokob, I. Pápai, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 4296.
- [36] A. Rahimi, A. Schmidt, *Synlett* **2010**, 1327.
- [37] A. Rahimi, A. Schmidt, *Synthesis* **2010**, 2621.
- [38] A. Schmidt, A. Rahimi, *Chem. Comm.* **2010**, 46, 2995.
- [39] A. Rahimi, I. Pápai, Á. Madarász, M. Gjikaj, J. C. Namyslo, A. Schmidt, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, 754.
- [40] A. Rahimi, J. C. Namyslo, M. H. H. Drafz, J. Halm, E. Hübner, M. Nieger, N. Rautzenberg, A. Schmidt, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 7316.
- [41] S. Wiechmann, T. Freese, M. H. H. Drafz, E. G. Hübner, J. C. Namyslo, M. Nieger, A. Schmidt, *Chem. Commun.* **2014**, 50, 11822.
- [42] E. Alvarez, S. Conejero, M. Paneque, A. Petronilho, M. L. Poveda, O. Serrano, E. Carmona, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13060.
- [43] M. Esteruelas, F. J. Fernández-Alvarez, E. Oñate, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13044.
- [44] D. Kunz, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 3473; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 3405.
- [45] (a) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5491; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5411. (b) V. Lavallo, C. A. Dyker, B. Donnadieu, G. Bertrand, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1568; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1540.
- [46] Y. Han, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2007**, 1089.
- [47] Y. Han, H. V. Huynh, G. K. Tan, *Organometallics* **2007**, 26, 6581.
- [48] A. Schmidt, A. Beutler, T. Habeck, T. Mordhorst, B. Snovydyovych, *Synthesis* **2006**, 1882.
- [49] A. Schmidt, B. Snovydyovych, S. Hemmen, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 4313.
- [50] B. Snovydyovych, *Dissertation* **2009**.
- [51] A. Schmidt, B. Snovydyovych, M. Gjikaj, *Synthesis* **2008**, 2798.
- [52] A. Lindner, A. Schmidt, *Synlett* **2008**, 2961.
- [53] S. Scherbakow, J. Namyslo, M. Gjikaj, A. Schmidt, *Synlett* **2009**, 1964.
- [54] R. Jothibas, H. V. Huynh, *Chem. Commun.* **2010**, 46, 2986.
- [55] Z. Guan, S. Wiechmann, M. Drafz, E. Hübner, A. Schmidt, *Org. Biomol. Chem.* **2013**, 11, 3558.
- [56] A. Y. Lebedev, A. S. Khartulyari, A. Z. Voskoboynikov, *J. Org. Chem.* **2005**, 70, 596.
- [57] C. Pabba, H. J. Wang, S. R. Mulligan, Z. J. Chen, T. M. Stark, B. T. Gregg, *Tetrahedron Lett.* **2005**, 46, 7553.
- [58] J. W. W. Chang, X. Xu, P. W. H. Chan, *Tetrahedron Lett.* **2007**, 245.
- [59] Z. Guan, M. Gjikaj, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B.* **2015**, 70, 83.

- [60] Z. Guan, M. Gjikaj, A. Schmidt, *Heterocycles* **2014**, *10*, 2356.
- [61] G. Wagner, L. Rothe, *Pharmazie* **1971**, *26*, 459.
- [62] Z. Guan, J. C. Namyslo, M. H. H. Drafz, M. Nieger, and A. Schmidt, *Beilstein J. Org. Chem.* **2014**, *10*, 832.
- [63] J. Müller, K. Öfele, G. Krebs, *Organomet. Chem.* **1974**, *82*, 383.
- [64] K. Öfele, E. Roos, M. Herberhold, *Z. Naturforsch.* **1976**, *31b*, 1070.
- [65] R. Aumann, B. Jasper, R. Fröhlich, *Organometallics* **1995**, *14*, 2447.
- [66] A. Dreger, M. Nieger, M. Drafz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 359.
- [67] A. Schmidt, A. Dreger, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 2897.
- [68] A. Schmidt, A. Dreger, *Curr. Org. Chem.* **2011**, *15*, 1423.
- [69] A. Schmidt, Z. Guan, *Synthesis* **2012**, 3251.
- [70] R. Li, H. Tang, H. Fu, H. Ren, X. Wang, C. Wu, C. Wu, F. Shi, *J. Org. Chem.* **2014**, *79*, 1344.
- [71] A. W. Chapman, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 1992.
- [72] C. S. Cho, D. K. Lim, N. H. Heo, T. J. Kim, S. C. Shim, *Chem. Comm.* **2004**, *1*, 104.
- [73] L. Pilar, A. Carmen, M. J. Carlos, *J. Org. Chem.* **1995**, *17*, 5678.
- [74] P. Lam, C. Clark, S. Saubern, J. Adams, K. Averill, D. Chan, A. Combs, *Synlett* **2000**, *5*, 674.
- [75] H. K. Lee, C. S. Cho, *Synth. Comm.* **2013**, *6*, 915.
- [76] H. W. Lee, A. S. C. Chan, F. Y. Kwong, *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50*, 5868.
- [77] A. Klapars, J. C. Antilla, X. Huang, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 7727.
- [78] J. Lehmann, G. Kraft, *Arch. Pharm.* **1982**, *315*, 967.
- [79] A. N. Gaidukevich, E. Y. Levitin, Y. L. Goncharenko, V. P. Htuchnaya, A. A. Kravchenko, G. P. Kazakov, T. V. Zhukova, E. E. Mikitenko, V. I. Chueshov, D. K. Kulesh, *Farmatsevtichnii Zhurnal (Kiev)* **1984**, *4*, 36.
- [80] D. J. Dupré, F. A. Robinson, *J. Chem. Soc.* **1945**, 549.
- [81] C. Bogentoft, B. Danielsson, *J. Heterocycl. Chem.* **1972**, *9*, 193.
- [82] Z. Guan, K. Hillrichs, C. Ünlü, K. Rissanen, M. Nieger, A. Schmidt, *Tetrahedron* **2015**, *71*, 276.
- [83] G. Kjellin, J. Sandstroem, *J. Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 209.
- [84] Y. Hiroshi, S. Shingo, B. Shoichi, N. Shosuke, O. Tsuyoshi, M. Kiyoshi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1983**, *56*, 3849.
- [85] B. Zeeh, H. Kiefer, *Justus Liebigs Anal. Chem.* **1975**, 1984.
- [86] P. Albert, H. Gunter, T. Miguel, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 3314.
- [87] W. Walter, C. O. Meese, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 922.
- [88] W. Walter, W. Ruback, C. O. Meese, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 171.
- [89] L. Legrand, N. Lozac'h, *Bull. Soc. Chim. France* **1972**, 3892.
- [90] Y. Naito, F. Akahoshi, S. Takeda, T. Okada, M. Kajii, H. Nishimura, M. Sugiura, C. Fukaya, Y. Kagitani, *J. Med. Chem.* **1996**, *39*, 3019.
- [91] R. F. Meyer, B. L. Cummings, P. Bass, H. O. J. Collier, *J. Med. Chem.* **1965**, *8*, 515.
- [92] J. Hanusek, L. Hejtmankova, L. Kubicova, M. Sedlak, *Molecules* **2001**, *6*, 323.
- [93] J. C. Bernhammer, H. Singh, H. V. Huynh, *Organometallics* **2014**, *33*, 4295.
- [94] J. C. Bernhammer, N. X. Chong, R. Jothibasu, B. Zhou, H. V. Huynh, *Organometallics* **2014**, *33*, 3607.
- [95] Q. Xia, X. Liu, Y. Zhang, C. Chen, W. Chen, *Org. Lett.* **2013**, *15*, 3

Danksagung

Ich danke Prof. Dr. Andreas Schmidt für die Überlassung dieses interessanten Themas, die intensive Betreuung und stete Unterstützungen, sowohl zum Studium wie auch bei der Arbeit an der Hochschule.

Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann danke ich für die freundliche Übernahme des Koreferates sowie für zahlreiche Vorlesungen und Übungen während meiner gesamten Studienzeit.

Dr. Jan C. Namyslo, Birgit Wawrzinek und Moni Ries danke ich für die NMR-Analysen.

Prof. Dr. Andreas Schmidt, Maike Weigert und Marko Spillner danke ich für die Anfertigung der Massenspektren.

Prof. Dr. Eike G. Hübner und Dr. Martin H. H. Drafz danke ich für die DFT-Rechnungen.

Dr. Gerald Dräger vom Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover danke ich für die hochaufgelösten Massenspektren.

PD Dr. Mimoza Gjika und Dr. Martin Nieger danke ich für die Röntgenstrukturanalysen.

Allen Studenten, die bei mir ein F-Praktikum sowie ein Vertiefungspraktikum durchgeführt haben, danke ich für ihre engagierte Arbeit. Besonderer Dank gilt hier Jiaxi Zhang, Lisa Müller, Kai Hillrichs, Cemre Ünlü und Xi Ke.

Sascha Wiechmann, Christian Kaldun und Karen Freytag danke ich für die sorgfältige Durchsicht meiner Dissertation.

Alireza, Nazarko, Sascha und Alexei danke ich für interessante Diskussionen und zahlreiche Tipps in der Chemie.

Bei allen Mitarbeitern des IOC bedanke ich mich für die Hilfsbereitschaft jeder Zeit.

Bei allen Kolleginnen und Kollegen des SKILL-Projekts bedanke ich mich für drei Jahre intensive und effektive Zusammenarbeit.

Meinen Freunden der OC danke ich für die schöne gemeinsame Zeit am Institut.

Ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, besonders Mutter und Vater. Vielen Dank, dass ihr immer für mich da seid und mich unterstützt.